

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de Montpellier

pour obtenir

le Grade de Docteur ès Sciences-Physiques

par

Pierre VIALLET

1^{re} Thèse : Etude de quelques complexes du titane tétravalent en solution aqueuse.

2^{me} Thèse: Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 9 Juin 1962 devant la Commission d'Examen

M^{lle} G. CAUQUIL

MM. J. SALVINIEN

P. VIELES

P. SOUCHAY, Prof. à la Sorbonne

Présidente

Examineurs

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de Montpellier

pour obtenir

le Grade de Docteur ès Sciences-Physiques

par

Pierre VIALLET



1^{re} Thèse : Etude de quelques complexes du titane tétravalent en solution aqueuse.

2^{me} Thèse: Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 9 Juin 1962 devant la Commission d'Examen

M^{lle} G. CAUQUIL

MM. J. SALVINIEN

P. VIELES

P. SOUCHAY, Prof. à la Sorbonne

Présidente

Examineurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555608_0008

FACULTE DES SCIENCES DE MONTPELLIER

Doyen : B. CHARLES-----Mathématiques Pures.

Assesseur : R. JOUTY-----Physique.

Doyen Honoraire : P. MATHIAS-----Zoologie et Biologie Générale

Professeurs honoraires :

R. JACQUES

M. CASTERAS

E. CARRIERE

E. TURRIERE

J. SOULA

G. DENIZOT

Professeurs Titulaires.

M. MOUSSERON-----Chimie Organique

L. EMBERGER-----Botanique

C. BOUHET-----Physique

P. MATHIAS-----Zoologie et Biologie Générale

P. CHATELAIN-----Minéralogie et Cristallographie

M^{elle} O. TUZET-----Zoologie et Biologie Générale

M^{elle} G. CAUQUIL-----Chimie Organique

J. GRANIER-----Physique

J. SALVINIEN-----Chimie - Physique

G. COUCHET-----Mécanique Supérieure

~~J. P. KAHANE~~-----~~Analyse Supérieure~~

M^{elle} A.M. VERGNOUX-----Physique

P. SILBER-----Chimie Minérale

J. AVIAS-----Géologie

P. VIELES-----Chimie

J. RABINOVITCH-----Physique

E. KAHANE-----Chimie Biologique

ERRATA

<u>Page</u>	<u>Ligne</u>	<u>Au lieu de</u>	<u>Lire</u>
7	4	Giologie physico-chi.	Biologie Physico-chimique
16	21	pH 0,3 et Ti^{2+} ... pH 0,4	pH < 0,3 et TiO^{2+} ... pH > 0,4
18	1	trétraacétique	tétraacétique
"	2	chlorydrique	chlorhydrique
28	3	donc, une certaine	donc une certaine
"	23	Ti (OH) ₂	Ti (OH) ₂ ²⁺
"	30	C ₂ O ₂	C ₂ O ₄
29	1	controlé	contrôlée
"	2	d'etre controlé	d'être contrôlée
31	6	se déroule	se déroulent
32	9	abscisse	abscisse
"	21	réalisé	réalisée
"	18	n ₂	n ²
33	1	un moyen	au moyen
34	9	effectués	effectué
36	6	(n + n) ²	(n + Δ n) ²
37	1	conductimétrices	conductimétriques
"	7	2Δ n = N _{Ti} ²	2 Δ n = N _x ²
38	4,27,22,28.	ou	où
"	33	P	P
40	7	ou	où
41	2	ou	où
"	8	exprérimehtales	expérimentales
"	18	ou	où
"	19	déterminer C	déterminer Σ C
43	15	Ti(OH) ₂ + P	Ti(OH) ₂ + p
"	21	reliés	reliées
44	2	Ti(OH)	Ti(OH) _x
"	20	mesure	mesures
45	5	D = K(Ti) _{col}	D= K(Ti) _{sol}
"	26	et calculer	41 et calculer
"	29	groupement	groupements
46	14	le complexes	les complexes
51	8	obtenus	obtenu

<u>Page</u>	<u>Ligne</u>	<u>Au lieu de</u>	<u>Lire</u>
51	12	HAISSENSKY	HAISSINSKY
52	3	carboxyliques . dont	carboxyliques dont
53	1	suffisamment	suffisamment
54	10	un domaine	le domaine
59	4	HAISSENSKY	HAISSINSKY
62	14	correspondant	correspondants
63	19	exaa	exa
64	20	l'autre	l'autre
"	29	D	D _M
66	2	différentes et titane	différentes en titane
69	2	variation	variation
72	6 et 12	K Ta	k Ta
"	10	mais en général	mais, en, général,
75	15	(1. 10 ⁻³)	(>1. 10 ⁻³)
76	12	Si ces	Si les
"	17	électron volt	électrons volts
"	22 et 24	du	dû
84, mettre (OH) _x		sous Ti, (OH) _x	sous Ti Ay.
84	4	Donnant	donnant
"	6	d'ou	d'où
88	16	bidendate	bidentate
"	19	il d'ailleurs probable	il est probable
91	10		ROSS,
94, 95, 96,		lire Ti A (OH) _x	
96	7	surs	sûrs
"	13	celles	celle
100	9	doi	doit
101	26	bidendate	bidentate
106	2	= 0, 28 ⁻⁹	= 0, 28 10 ⁻⁹
"	9	considéré	considérée
111	5	K _C K _D 6,4 10 ⁻²⁹	K _C K _D = 0, 64 10 ⁻²⁹
"	13	Ti(OH) ₃ + Y H ₂	Ti(OH) ₃ ⁺ + Y H ₂ ²⁻
112	8	Y H ₂	Y H ₂ ²⁻
"	11	indépendante	indépendantes
114	12	oxydriles	oxydriles
"	12		Ces résultats,
"	13		oxaliques,
"	25	monoiosé... monoionisé	monoionisé ... diionisé

<u>Page</u>	<u>Ligne</u>	<u>Au lieu de</u>	<u>Lire</u>
115	6	du	dû
"	22, 23	monodendate, bidendate	monodentate, bidentate
117	2	la sulfate	le sulfate
"	3	concentrée	concentré
"	8	dissout, stokée	dissous, stockée
"	14	eau oxygénées	eau oxygénée
"	20	étant d'environ	était d'environ
118	I	epectrophotomètre	spectrophotomètre
"	5	élevée et permettant	élevée permettant.

Professeurs Titulaires : (suite).

J.J. MOREAU _____ Mécanique Rationnelle
 J. MOTTE _____ Botanique
 C. CHALIN _____ **Physique**
 I. ASSENMACHER _____ Physiologie animale

Professeurs sans Chaire

M^{me} J. CHARLES _____ Mathématiques
 P. MURAOUR _____ Géophysique Appliquée
 R. JACQUIER _____ Chimie
 M^{elle} DE POUQUES _____ Botanique
 R. LAFONT _____ Physique

Maîtres de Conférences

J. FALGUEIRETTES _____ Minéralogie
 L. EUZET _____ Zoologie
 C. ROUMIEUX _____ Mathématiques
 J. PERETTI _____ Physique
 M. MATTAUER _____ Géologie
 P. CAILLON _____ Physique
 J. REMY _____ Géologie
 G. TOURNE _____ Chimie
 H. ANDRILLAT _____ Astronomie
 M^{me} VERNET - CORNUBERT _____ Biologie animale
 A. BONNET _____ Botanique
 P. DEMANGEON _____ Géologie
 E. GROUBERT _____ Physique
 H. CHRISTOL _____ Chimie

Maitres de Conférences (suite).

M^{me} LAFON ----- Mathématiques

J. ROUZAUD ----- Chimie

M^{me} COLSON _ GUASTALLA ----- Géologie physico-chimie

J.P. LAFON ----- Mathématiques.

A. STEINER ----- Psycho-physiologie.

G. LAMATY ----- Chimie.

C. DELOUPY ----- Physique.

L. GRAMBAST ----- Botanique.

Chargés d'enseignement

M. LEFRANC ----- Mathématiques

M. MARTINEAU ----- Mathématiques

Secrétaire Principal : E. SIAU.

A MA FEMME,

A MES ENFANTS

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR SALVINIEN

Professeur à la Faculté des Sciences de
Montpellier

A V A N T - P R O P O S

Avant de commencer l'exposé de ce travail je voudrais exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur SALVINIEN. Depuis mon arrivée au laboratoire je n'ai trouvé auprès de lui que sollicitude et bienveillance lors des nombreux conseils et encouragements qu'il m'a prodigués. Qu'il veuille bien voir dans ce travail un faible témoignage de reconnaissance pour la confiance dont il a fait preuve à mon égard.

Mademoiselle le Professeur CAUQUIL et Monsieur le Professeur VIELES m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail. Je les en remercie bien vivement et les prie d'accepter ici le témoignage de mon profond respect.

Monsieur SOUCHAY, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris a bien voulu s'intéresser à ce travail et faire partie du jury. C'est non seulement un honneur pour moi mais aussi un témoignage de confiance pour lequel je lui suis reconnaissant.

Enfin je voudrais aussi exprimer ma reconnaissance à Monsieur l'Ingénieur général VERNOTTE pour l'intérêt constant qu'il a manifesté envers mes recherches, pour ses conseils nombreux et avisés ainsi que pour l'aide matérielle qu'il nous a permis d'obtenir de la part des services techniques de l'Aéronautique.

Je tiens aussi à remercier mes Collègues et le personnel du Laboratoire de CHIMIE - PHYSIQUE qui ont su entretenir un climat d'amitié et un esprit de collaboration qui ont rendu ma tâche plus aisée.

I N T R O D U C T I O N

Malgré l'importance de plus en plus grande prise par les dérivés du titane dans les diverses branches de l'Industrie chimique il n'apparaît, dans la littérature, qu'un nombre restreint de publications concernant le comportement du titane en solution aqueuse. Il semble que les auteurs qui se sont intéressés à la chimie de cet élément aient été guidés par deux idées directrices bien distinctes.

Certains se sont préoccupés principalement des applications pratiques : Alliages, peintures, produits pharmaceutiques. Dans ces divers cas, les solutions aqueuses ne sont pas directement mises en cause. Les autres se sont intéressés à ces mêmes solutions uniquement à des fins analytiques ; le plus souvent d'ailleurs, il s'agit des solutions de titane "trivalent" dont les propriétés réductrices sont largement utilisées.

Ces divers groupes de chercheurs ont ceci de commun qu'ils ne se sont pas intéressés à la chimie du titane pour elle même mais dans un but que l'on peut qualifier d'utilitaire. A ce point de vue, les solutions de titane au degré d'oxydation + 4 n'ont que peu d'intérêt et l'on peut signaler que quelques tentatives d'électrolyse en vue d'obtention du corps pur, tentatives qui ont toutes plus ou moins échoué. Le désintéressement pour ces solutions est tel que, dans un ouvrage aussi important que "Stability Constants of Metal-ion complexes with Solubility products of Inorganic Substances", de BJERRUM, SCHWARZENBACH et L.G. SILLEN, publié en 1958, il n'est pas fait mention des interactions entre le titane au degré d'oxydation + 4 et l'acide sulfurique en solution aqueuse.

Les premiers travaux sur les solutions aqueuses de titane ont porté sur l'étude des interactions avec des agents complexants plutôt que sur la détermination de la nature des ions préexistants. Ceci est dû très certainement au fait que le maintien du titane en solution nécessite, soit un milieu très acide, soit un excès d'agent complexant. La première de ces conditions interdit l'emploi de certaines méthodes et ne laisse pas une grande latitude pour faire varier les conditions expérimentales. Ainsi PECSOK (2) a étudié la complexion par l'acide oxalique sans se soucier de la nature des ions titane de la solution sulfurique. Toutefois, dans une nouvelle publication, PECSOK et MAVERICK (2) montrèrent, à l'aide d'ex-

périences de migrations, que dans les solutions sulfuriques le titane se trouve essentiellement sous forme d'ions négatifs alors que, en milieu perchlorique, la forme cationique prédomine. La conclusion de ces auteurs était que la complexion est importante en milieu sulfurique, et bien moindre en milieu perchlorique. Avant eux HIXSON et FREDRICKSON (3) avaient admis l'existence d'un ion complexe correspondant à un rapport molaire du titane au soufre égal à 2. Mais les expériences de migrations effectuées en milieu perchlorique ne permettaient pas de déceler l'existence d'ions complexes électropositifs.

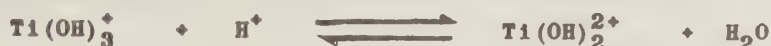
Quoi qu'il en soit, PECSOK et MAVERICK utilisèrent par la suite les solutions perchloriques pour déterminer les constantes de formation des complexes du titane avec l'acide éthylène diamine tétracétique.

Pour justifier leurs résultats et, en particulier, pour expliquer les variations des constantes d'équilibre en fonction du pH des solutions, ces auteurs furent conduits à admettre l'existence d'ions $Ti(OH)_2^{2+}$ pour un pH inférieur à 2, l'existence d'ions $Ti(OH)_4$ pour un pH supérieur à 2. Quel que soit l'intérêt des conclusions ainsi obtenues nous pensons que le procédé est bien mal adapté à l'étude de solutions dans lesquelles diverses espèces chimiques peuvent coexister en proportions variables suivant les conditions expérimentales. Encore faudrait-il être sûr que l'ensemble des hypothèses émises soit le seul à rendre compte des faits expérimentaux.

Les conclusions sur la nature des ions non complexés varient suivant les auteurs. Ainsi, dans une publication de 1955, Mme DELAFOSSE (4) admet l'existence prédominante de $Ti(OH)^{3+}$ pour un pH 0,3 et Ti^{2+} (ou $Ti(OH)_2^{2+}$) pour un pH 0,4. Dans le laboratoire de Monsieur le Professeur SALVINIEN, cette question a été reprise par GARRIGUES (5). En utilisant le chloroforme comme phase organique, il a entrepris l'étude de la nature des ions existants en phase aqueuse et en phase organique, par détermination du coefficient d'extraction en présence de quantités variables d'un agent complexant, l'acétyl-acétone. Ses résultats semblent prouver l'existence d'un ion $TiAa_4$ (en représentant l'acétyl-acétone par le symbole AaH) en phase organique, et d'un ion $Ti(OH)_2^{2+}$ en phase aqueuse. La méthode utilisée est assez complexe et rendue délicate par le fait qu'elle nécessite la mesure de pentes de droites à forts coefficients angulaires. Quelles que soient alors les précautions expérimentales prises, certaines espèces ioniques peuvent passer inaperçues. De plus l'interprétation des résultats est elle même délicate de sorte que, ainsi que l'a souligné GARRIGUES, la méthode de dépouillement utilisée doit être soigneusement choisie. Nous retiendrons avant tout, de son travail, les preuves indubitables de l'existence des ions $Ti(OH)_2^{2+}$.

Nous terminerons par une publication de BEUKENKAMP et HERRINGTON (6). Le but de ces auteurs était d'élucider la nature des espèces ioniques présentes en milieu sulfurique ou perchlorique. La méthode utilisée est la méthode classique de chromatographie sur colonne

de résines échangeuses d'ions. La détermination du rapport de distribution (nombre de moles de titane fixées par la résine / nombre de moles de titane restant en solution) a été effectuée par deux méthodes différentes qui conduisent à des résultats concordants. Ainsi, en milieu perchlorique, la seule possibilité compatible avec les résultats obtenus consiste à admettre la coexistence de deux ions $Ti(OH)_3^+$ et $Ti(OH)_2^{2+}$; ces ions sont reliés par l'équation ci-dessous :



à laquelle correspond la constante d'équilibre :

$$k = \frac{[Ti(OH)_2^{2+}]}{[Ti(OH)_3^+][H^+]} = 2,00$$

Aucune polymérisation n'a été mise en évidence et, pour une concentration en ions hydrogène inférieure à 1,5 M, aucune complexion ne paraît intervenir. Au delà de cette concentration en ions H^+ , on peut justifier les résultats obtenus en faisant intervenir des complexes électropositifs. Après vérification de leurs résultats nous avons pris les conclusions de ces auteurs comme base de notre travail.

Pour les solutions sulfuriques, à côté des espèces déjà envisagées ($Ti(OH)_3^+$ et $Ti(OH)_2^{2+}$) il faut faire intervenir des combinaisons avec les ligands dérivés de l'acide sulfurique, principalement



Il est intéressant de noter que l'espèce prédominante a pour formule $Ti(OH)_3 + H_2SO_4$, formule stœchiométriquement identique à celle assignée au solide $TiO \cdot SO_4 \cdot 2H_2O$. BEUKENKAMP et HERRINGTON rappellent, à propos de ce dihydrate, qu'il ne présente pas les propriétés habituelles des hydrates (variation de la tension de vapeur en particulier) de sorte que la première formule est sans doute plus proche de la réalité.

En conclusion, nous dirons que tous les auteurs cités semblent d'accord sur le fait que, pourvu que l'on ne soit pas en milieu perchlorique très concentré, il n'y a pas lieu d'envisager l'existence d'ions complexes du titane dans ces solutions. Pour apporter une modeste contribution à l'ensemble de ces résultats j'ajouterai que l'on pense actuellement que la plupart des réductions polarographiques se font par l'intermédiaire d'ions complexes - tout au moins lorsqu'un ion complexe est susceptible de se former. Ceci est particulièrement vrai dans le cas du titane où toutes les réductions au degré d'oxydation +3 peuvent être

expliquées par l'intermédiaire d'ions complexes (oxalique, éthylène diamine tétraacétique, tartrique, citrique, chlorydrique, sulfurique, etc...) Par contre, la réduction à l'électrode à gouttes de mercure n'est pas possible en milieu perchlorique et ceci constitue une confirmation des hypothèses précédentes.

A partir de ces résultats, nous avons entrepris l'étude du comportement du titane en présence des complexes formés et les constantes de formation ont été déterminées par utilisation des échangeurs d'ions.

Dans une deuxième partie, après une vérification des mesures de la constante de formation du complexe titane eau oxygénée, nous avons étudié la variation du nombre de groupements OH liés au titane dans ce complexe, en fonction du pH, et nous avons essayé d'imaginer une structure permettant d'interpréter les variations concomitantes du spectre d'absorption.

Ensuite nous nous sommes préoccupés du comportement de ce complexe titane-eau oxygénée en présence de divers agents complexants, et nous avons tenté de déterminer les constantes de formation des complexes mixtes formés.

Enfin, nous avons étudié l'action de l'eau oxygénée sur les ions complexes formés par le titane avec les acides oxalique, tartrique, et éthylène diamine tétraacétique. En comparant les valeurs des constantes de formation obtenues pour les complexes mixtes, par ces deux voies distinctes, nous avons en général constaté un accord satisfaisant.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) PECSOK. J. of Amer. Chem. Soc. (1951) 73, 1 304.
- (2) PECSOK et MAVERICK. J. of Amer. Chem. Soc. (1954) 76, 358.
- (3) HIXSON et FREDRICKSON. Ind. Eng. Chem. (1945) 37, 678.
- (4) Mme DELAFOSSE. Compte Rendu Acad. Sciences. (1955) 240, 1991.
- (5) GARRIGUES. Thèse d'Ingénieur Docteur, Université de Montpellier. (1957) p 100
- (6) BEUKENKAMP et HERRINGTON. J. of Amer. Chem. Soc. (1960) 82, 3 025.
- -----

1ère Partie

ETUDE DIRECTE DE CERTAINS COMPLEXES
DU TITANE IV.

Chapitre 1

Comportement des solutions de Titane en présence d'acide oxalique

A - ETUDE CRITIQUE DES DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

En 1901, ROSENHEIM et SCHUTTE (1) signalaient qu'ils avaient préparé un composé appelé oxalate de Titanyle correspondant à la formule $TiO C_2O_4$. Malheureusement, ce composé n'a pu être isolé à l'état solide. Par contre ces auteurs ont pu préparer un précipité cristallin de formule $TiO C_2O_4$, C_2H_5OH soluble dans l'eau.

En fait SIDGWICK (2) montra en 1950 que les oxalates complexes $TiO C_2O_4$ et $Ti(C_2O_4)_2$ n'existaient pas. L'année suivante parut une publication de PECSOK * sur une étude polarographique des solutions de titane dans l'acide oxalique. Pourvu que la concentration en acide oxalique soit suffisante, les solutions fournissent une vague polarographique nette, réversible et correspondant à une réaction consommant 1 électron (passage du degré d'oxydation + 4 au degré + 3). L'auteur constate que, d'une part le potentiel de demi vague est pratiquement indépendant de la concentration en acide oxalique, d'autre part la variation avec le pH est caractéristique d'une réduction faisant intervenir 2 ions Hydrogène.

Par ailleurs les complexes "titane_{III} - acide oxalique" possèdent une coloration intense avec un maximum d'absorption pour une longueur d'onde de 3900 Å.

En utilisant la méthode des variations continues, il était donc possible de déterminer la composition du complexe du titane_{III}, auquel PECSOK a attribué la formule $Ti_{III}(C_2O_4)_2$. Le potentiel de demi vague étant indépendant de la concentration en acide oxalique, la réduction se produit sans variation du nombre de groupements oxalique, liés à chaque atome de titane. La réaction à l'électrode est donc :



Ainsi PECSOK a-t-il pu déterminer du même coup la formule du complexe du

* PECSOK, J. of Amer. Chem. Soc. (1951), 73, 1304.

titane_{IV} et la réaction responsable de la vague polarographique.

Malheureusement il ne lui a pas été possible d'obtenir la valeur de la constante de formation. En effet, on sait que lorsque la réduction polarographique conduit à un autre degré d'oxydation différent de l'état métallique, le déplacement du potentiel de demi vague ne permet de calculer que le rapport des constantes de formation des complexes correspondant aux deux degrés d'oxydation. Ainsi donc on ne peut déterminer ici, par polarographie, que le rapport K_{III}/K_{IV} dans lequel :

K_{IV} est la constante de formation du complexe $Ti_{IV}O(C_2O_4)_2$

K_{III} est la constante de formation du complexe $Ti_{III}(C_2O_4)_2$

et il ne semble pas que l'auteur ait pu déterminer, par spectrophotométrie par exemple, la constante du complexe $Ti_{III}(C_2O_4)_2$.

Il faut d'ailleurs remarquer que l'équation expérimentale déterminant le déplacement du potentiel de demi vague n'est pas identique à l'équation théorique à laquelle correspond la réaction indiquée par PECSONK.

Expérimentalement en effet on obtient :

$$E_{\frac{1}{2}} = E_0 + 0,59 \text{ pH} - 0,02 \log C_2O_4H_2 \quad (2)$$

alors que l'équation théorique est :

$$E_{\frac{1}{2}} = E_0 + 0,590 \text{ pH} \quad (3)$$

Il existe donc en fait une variation du potentiel de demi vague en fonction de $\log C_2O_4H_2$ que la réaction invoquée n'explique pas.

PECSONK a fait à ce sujet une remarque fort pertinente. L'interprétation, utilisée jusqu'ici, des vagues polarographiques repose sur les travaux de LINGANE (3). Or à la base de ceux-ci se trouve l'hypothèse que la concentration en agent complexant est grande par rapport à la concentration de l'atome central, afin que sa concentration à l'électrode soit indépendante de l'intensité du courant. Or l'agent complexant n'est pas ici l'acide oxalique, mais l'ion oxalate, et, dans le domaine de pH utilisé, un excès d'acide oxalique ne signifie pas forcément un excès d'ions oxalates. Il en résulte que les équations de LINGANE ne sont pas rigoureusement applicables au problème qui nous intéresse. PECSONK propose alors le raisonnement suivant :

K_{III} et K_{IV} ayant la signification déjà indiquée, on a les relations évidentes :

$$\frac{[Tl_{III} (C_2O_4)_2^-]}{[Tl_{III}]} = \frac{[C_2O_4^{2-}]^2}{K_{III}} \quad (4)$$

et

$$\frac{[Tl_{IV} O(C_2O_4)_2^-]}{[Tl O^{++}]} = \frac{[C_2O_4^{2-}]^2}{K_{IV}} \quad (5)$$

En ajoutant 1 à chacun des membres des deux équations ci-dessus et en inversant il vient

$$\frac{[Tl_{III}]}{\sum [Tl_{III}]} = \frac{K_{III}}{K_{III} + [C_2O_4^{2-}]^2} \quad (6)$$

et

$$\frac{[Tl_{IV}]}{\sum [Tl_{IV}]} = \frac{K_{IV}}{K_{IV} + [C_2O_4^{2-}]^2} \quad (7)$$

en posant

$$\sum [Tl_{III}] = [Tl_{III}] + [Tl_{III} (C_2O_4)_2^-] \quad (8)$$

$$\sum [Tl_{IV}] = [Tl_{IV}] + [Tl O(C_2O_4)_2^-] \quad (9)$$

et $[Tl_{IV}] = [Tl O^{2+}]$ pour homogénéiser l'écriture.

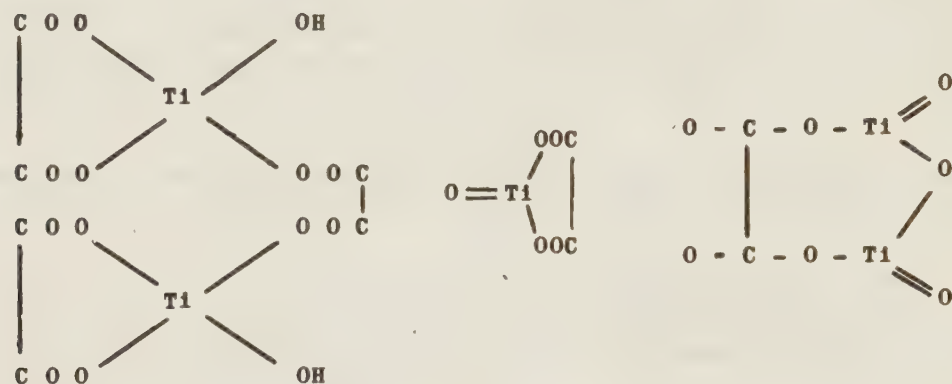
On sait que le rapport $[Tl_{III}] / [Tl_{IV}]$ détermine en polarographie la potentiel de demi vague. Ce rapport s'obtient en divisant membre à membre l'équation 6 par l'équation 7. On obtient :

$$\frac{[Tl_{III}]}{[Tl_{IV}]} = \frac{K_{III}}{K_{IV}} \cdot \frac{K_{IV} + [C_2O_4^{2-}]^2}{K_{III} + [C_2O_4^{2-}]^2} \cdot \frac{\sum [Tl_{III}]}{\sum [Tl_{IV}]} \quad (10)$$

Il est facile de montrer à partir de cette équation que lorsque K_{III} ou K_{IV} (ou les deux) sont du même ordre de grandeur que $[C_2O_4^{2-}]^2$ le rapport $[Tl_{III}] / [Tl_{IV}]$, et donc le potentiel de demi vague, dépendent en fait de la concentration en ion oxalate ce qui explique l'anomalie observée.

Une autre étude importante des combinaisons "titane acide oxalique" a paru

sous la plume de KHARKAR et PATEL (4) en 1957. Ces auteurs se sont attachés à la préparation à l'état solide et à l'étude d'un complexe de formule $Ti OC_2O_4, 3,5 H_2O$. Mais ils ont aussi étudié les diverses espèces existant en solution aqueuse. Aussi, à côté du complexe étudié par PECSOK, ont-ils cru mettre en évidence des complexes de formule :



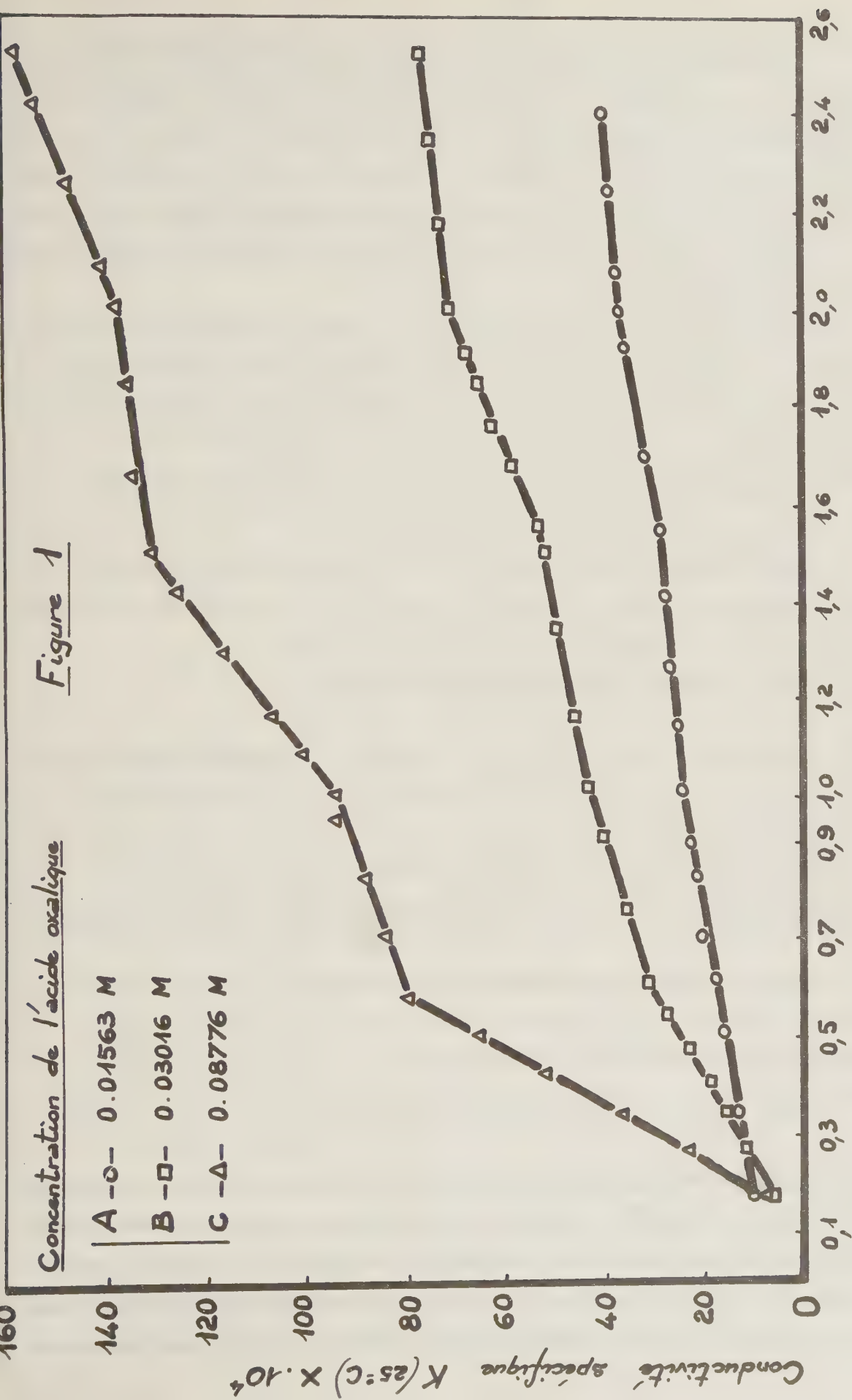
Au total il existerait donc une série de 4 complexes correspondant aux rapports molaires successifs acide oxalique / titane : 2 - 1,5 - 1 - 0,5.

Nous pensons que pour la suite de cet exposé il est bon d'examiner en détail les expériences qui ont conduit ces auteurs à admettre l'existence de ces complexes.

L'idée directrice est de titrer une suspension d'hydroxyde de titane par une solution d'acide oxalique préalablement dosée, et de suivre le titrage par conductimétrie. Ce titrage ne peut être conduit suivant la méthode habituelle (addition de quantités connues d'acide à la suspension d'hydroxyde) car la réaction entre l'acide oxalique et le gel de titane est très lente.

Pratiquement donc, on dissout des quantités variables de gel de titane dans un volume connu d'une solution d'acide oxalique.

Après dissolution on amène la solution à un volume déterminé, de façon à conserver sensiblement constante la concentration en acide oxalique au cours d'une série de mesures. On fait des prélèvements pour doser séparément l'acide oxalique et le titane et l'on mesure la conductivité de la solution. On porte ensuite sur un graphique les résultats obtenus en fonction du rapport molaire $[C_2O_4H_2] / [Ti]$. C'est en opérant ainsi que les auteurs ci-dessus ont mis en évidence quatre cassures nettes pour des valeurs du rapport $[C_2O_4H_2] / [Ti]$ égales à 0,5 - 1 - 1,5 et 2, et qu'ils attribuent aux complexes déjà cités.



Conductivité des mélanges de l'acide oxalique et de l'acide titanique.

d'après KHARKAR et PATEL: J. of Ind. Inst. of Science 1957 p.44

Cette méthode ingénieuse soulève cependant quelques objections relatives à son application. En effet KHARKAR et PATEL reconnaissent que certaines de leurs solutions n'étaient pas limpides et contenaient donc, une certaine fraction de titane à l'état colloïdal. Nous ne pensons pas qu'il soit permis de considérer à priori cette fraction comme négligeable et cependant les auteurs ne semblent pas avoir cherché à l'éliminer dans leurs calculs. Or le titane colloïdal constitue une deuxième phase et ne saurait intervenir dans la réaction avec l'acide oxalique.

D'autre part l'hydroxyde de titane ayant une faible solubilité, il ne devrait pas être possible de dépasser notablement le rapport molaire correspondant au complexe le moins riche en acide oxalique. Or les auteurs donnent plusieurs valeurs au delà du rapport 0,5 et ne fournissent ni interprétation ni explication à ce sujet.

Il semble donc que de nouveaux travaux sur cette question ne soient pas inutiles pour coordonner les résultats de ces deux publications.

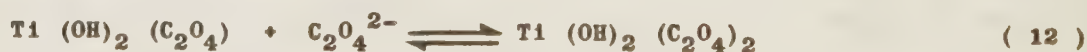
Notons cependant que les travaux ont été effectués dans des domaines de concentrations en titane très différents et qu'il est possible que les dimères mis en évidence dans l'un d'eux, ne se manifestent pas en solutions plus diluées.

B - ESSAI DE MISE EN EVIDENCE DES DIVERS OXALATES DE TITANE.

Il faut tout d'abord remarquer que les résultats de KHARKAR et PATEL suggèrent une nouvelle interprétation des résultats de PECSOK. On peut en effet se demander si la variation du potentiel de demi vague en fonction de la concentration n'est pas due à l'existence en solution d'une quantité non négligeable d'ions complexes moins riches en acide oxalique. La réaction fournissant l'espèce réductrice $Ti(OH)_2 (C_2O_4)_2$ ne serait pas seulement :



mais pourrait être accompagnée de la réaction,



Ceci ne fait aucune différence du point de vue expérimental si les deux réactions sont rapides mais il n'en est plus de même si la réaction (12) est lente. En effet, dans cette hypothèse, lorsque nous avons un grand excès d'ions oxaliques la réaction (12) n'intervient pas et le courant au sommet de la vague polarographique est contrôlé par diffusion. Par contre, lorsque les conditions sont telles que l'ion $Ti(OH)_2 (C_2O_4)_2$, par exemple, existe à une concentration

suffisante, l'intensité du courant sera partiellement contrôlé par la vitesse de la réaction (12) au lieu d'être totalement contrôlé par la diffusion.

Lorsque l'on abaisse la concentration en acide oxalique, la vague polarographique se déforme et tend à devenir irréversible, de sorte qu'il est très difficile de l'utiliser pour mesurer la concentration du complexe. On pourrait donc être tenté d'y voir une preuve de l'existence de complexes moins riches en acide oxalique.

Il convient toutefois de vérifier si cette déformation ne peut pas être attribuée à une autre cause. A cet effet, nous avons entrepris de tracer les courbes d'électrocapillarité pour diverses concentrations en acide oxalique. Nous rappelons que la courbe d'électrocapillarité s'obtient en portant la tension superficielle en fonction de la différence de potentiel à l'interface "mercure - solution électrolytique" (5) (6). La tension superficielle de la goutte de mercure utilisée comme cathode augmente, puis décroît lorsque le potentiel négatif appliqué croît en valeur absolue.

La tension superficielle mesurée résulte en général de la superposition de deux effets :

- a) Les forces attractives de VAN DER WAALS, entre les atomes ou molécules de la surface de la goutte, tendent à produire une contraction de la surface de la goutte.
- b) L'existence de charges à la surface de la goutte donne naissance à des forces coulombiennes de répulsion qui tendent à accroître l'aire de la goutte, et agissent donc en sens inverse des forces de VAN DER WAALS.

Les variations de la tension interfaciale totale, indiquées par la courbe d'électrocapillarité, sont dues entièrement aux modifications de signe et de grandeur des forces électriques lors de la modification du potentiel appliqué, tout au moins tant que l'on n'est pas en présence d'agent tensio-actif. Au début de la courbe (potentiel nul), le mercure possède une charge positive qui abaisse la tension superficielle. La tension appliquée (polarisation cathodique du mercure), en augmentant, va diminuer cette charge jusqu'à l'annuler. Au delà de cette valeur la goutte de mercure portera une charge négative. Lorsque la charge s'annule, la tension superficielle passe par un maximum qui constitue le maximum de la courbe d'électrocapillarité.

En résumé, la goutte de mercure possède une charge positive sur la partie ascendante de la courbe d'électrocapillarité, une charge négative sur la branche descendante.

Lorsqu'un ion complexe chargé négativement vient se décharger à l'électrode à gouttes, son approche sera aisée tant que cette électrode sera chargée positivement, donc tant que le potentiel restera inférieur à la valeur correspondant au maximum d'électroca-

pillarité. Elle sera difficile dans le cas contraire. Pratiquement, on ne mesure pas la différence de potentiel à l'interface mercure-solution, mais on mesure le potentiel de l'électrode à gouttes par rapport à une électrode au calomel. D'autre part au lieu de la tension superficielle, on porte en ordonné le temps de gouttes τ . On obtient alors des courbes analogues aux courbes précédentes.

Nous avons constaté que lorsque la concentration en acide oxalique est suffisante, la position de la courbe d'électrocapillarité, par rapport au palier polarographique, se trouve nettement du côté des potentiels plus négatifs. Mais l'abaissement de la concentration en acide oxalique, qui ne modifie pas de façon sensible la position du potentiel de demi vague - et donc celle du palier -, ramène rapidement le maximum d'électrocapillarité vers des valeurs moins négatives. La déformation de la vague polarographique apparaît, lorsque le maximum se produit à un potentiel plus positif que le début du palier polarographique. Il semble donc bien que ce soit là la cause de cette déformation. Pour le problème que nous avons à résoudre, la méthode polarographique ne peut donc nous fournir les renseignements escomptés. Nous nous sommes alors tournés vers d'autres méthodes.

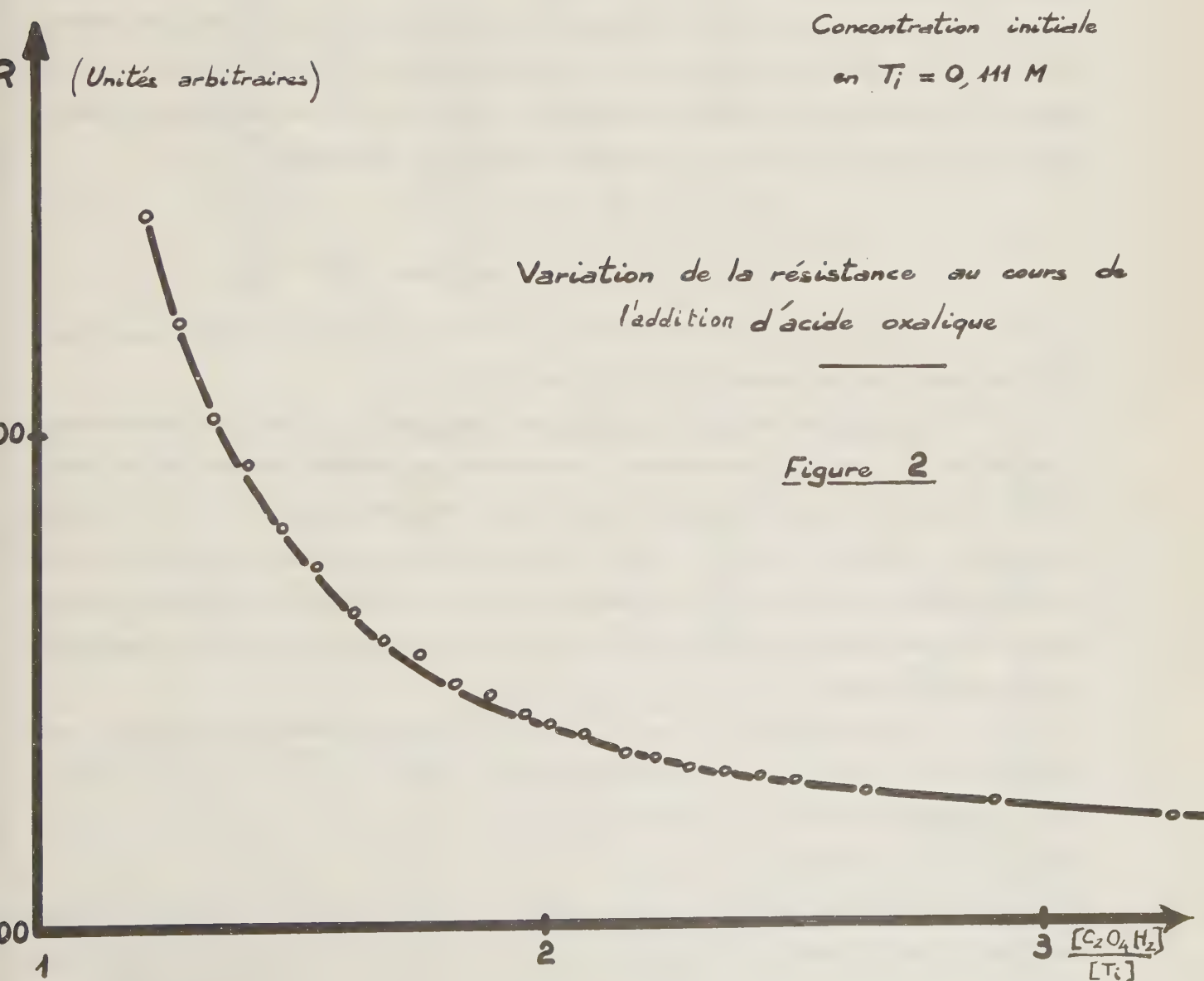
MESURES CONDUCTIMÉTRIQUES:

La méthode utilisée par KHARKAR et PATEL paraît, à première vue, très séduisante. Aussi avons nous repris ces expériences, en nous attachant, toutefois, à n'opérer qu'avec des solutions rigoureusement limpides, pour les raisons déjà indiquées. Pour cela, nous avons pris soin de centrifuger les solutions, lorsqu'un louche persistait après plusieurs heures de macération. Nous avons pu ainsi obtenir des solutions parfaitement claires, tant que le rapport molaire $[C_2O_4H_2] / [Ti]$ reste égal ou supérieur à 1. Mais, au delà, un trouble léger persiste même après ultrafiltration.

Par ailleurs, nous avons constaté que les solutions pour lesquelles le rapport $[C_2O_4H_2] / [Ti]$ est inférieur à 1,5 ne conservent pas leur limpidité. Elles évoluent d'autant plus rapidement qu'elles sont moins riches en acide oxalique. Cette apparition de titane colloïdal s'accompagne, bien entendu, d'une variation de la conductivité en fonction du temps. Ce phénomène risque donc de rendre assez illusoire les résultats fournis par cette méthode.

Nous avons essayé d'opérer d'une manière un peu différente.

Après avoir préparé une solution limpide de rapport molaire le plus faible possible ($1 < [\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2] / [\text{Ti}] < 1,5$), nous avons fait varier ce rapport par addition de volumes connus, d'une solution d'acide oxalique de même titre, en suivant les variations de conductivité. Les courbes ainsi obtenues sont analogues à celles de la figure ci-après. Quelle que soit la rapidité avec laquelle se déroule ces opérations, on ne met en évidence aucun point anguleux. Ainsi, à notre avis, les courbes conductimétriques ne peuvent servir, dans un système aussi compliqué, à mettre en évidence les divers complexes. Ce résultat négatif semble bien dû à l'évolution de la solution initiale au cours du temps.



METHODE REFRACTOMETRIQUE.

De toute façon, la méthode précédente ne nous permettait pas d'obtenir des résultats valables pour les solutions les moins riches en acide oxalique, du fait de la précipitation de l'hydroxyde de titane. Il fallait avoir recours à une méthode dans laquelle un excès d'acide perchlorique n'est pas gênant, afin de pouvoir éviter cette précipitation.

ARSHID, GILLES et leurs collaborateurs (7) ont signalé que la courbe représentant le carré de l'indice de réfraction en fonction de la fraction molaire est souvent une droite. Lorsque deux constituants d'une solution sont susceptibles de former un complexe stable, le graphique prend l'aspect de deux droites dont le point d'intersection a pour abscisse la fraction molaire correspondant au complexe formé. Ces propriétés ont été utilisées principalement pour l'étude de la formation de complexes inter-moléculaires entre substances organiques.

Cette façon de présenter les résultats peut paraître quelque peu arbitraire ; en fait, on remarquera que la variation d'indice observée est en général faible. Si l'on appelle Δn cette variation mesurée par rapport à l'indice n_0 de l'une des solutions mères, le carré de l'indice n^2 de l'un quelconque des mélanges sera égal à :

$$n^2 = (n_0 + \Delta n)^2$$

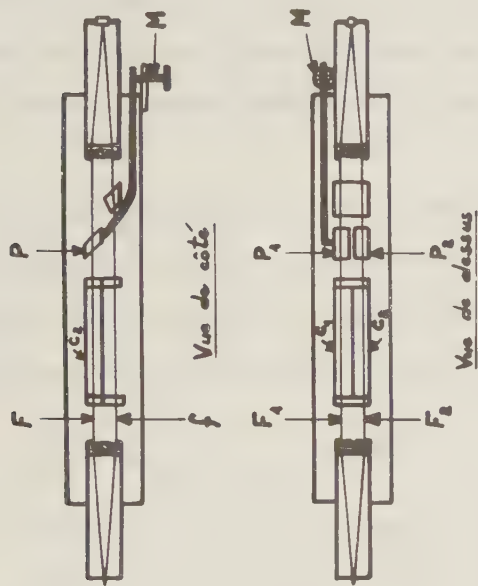
$$\text{soit } n^2 \approx n_0^2 + 2 \Delta n \quad \text{au facteur } (\Delta n)^2 \text{ près.}$$

On voit que l'utilisation de n^2 , au lieu de n , n'est le plus souvent qu'un artifice permettant de dilater l'échelle des indices.

L'application de cette méthode aux solutions de titane et d'acide oxalique a été réalisé à l'aide d'un réfractomètre interférentiel de RAYLEIGH fabriqué par la maison HILGER. Les solutions que l'on compare sont toutes préparées à partir de deux solutions mères, l'une contenant le titane, l'autre l'acide oxalique. Ces deux solutions ont rigoureusement même concentration en acide perchlorique. Cette précaution est rendue nécessaire par la variation importante de l'indice de réfraction des solutions, avec la concentration en acide perchlorique.

Les solutions et la cuve de mesure sont maintenues dans une jaquette thermostatée avant le début de l'expérience proprement dite. Même avec cette précaution, l'équilibre et l'homogénéisation de la température ne sont obtenus qu'une heure environ après le remplissage des compartiments de la cuve. Il est alors possible de faire les pointés. Un premier pointé en lumière blanche permet de ramener la frange centrale du système de franges supérieur en coïncidence avec la frange centrale du système de franges de référence (Les rayons lumineux qui forment ce dernier système ne traversent pas les compartiments à liquide).

L'opération s'effectue un moyen d'un tambour gradué M entraînant un prisme de quartz P placé sur le trajet de l'un des faisceaux ; le mouvement de rotation du prisme modifie l'épaisseur traversée et, par là, le chemin optique de ce faisceau. Lorsque cette opération est terminée on introduit, entre la lampe pointolithe utilisée comme source et le collimateur, un filtre interférentiel Balzer B 40 5488 et l'on parfait le pointé en lumière monochromatique. Un étalonnage préalable de l'appareil permet de relier les graduations du tambour au nombre de franges ayant défilé devant l'oculaire.



Interferomètre de Rayleigh-Haber

Figure 3

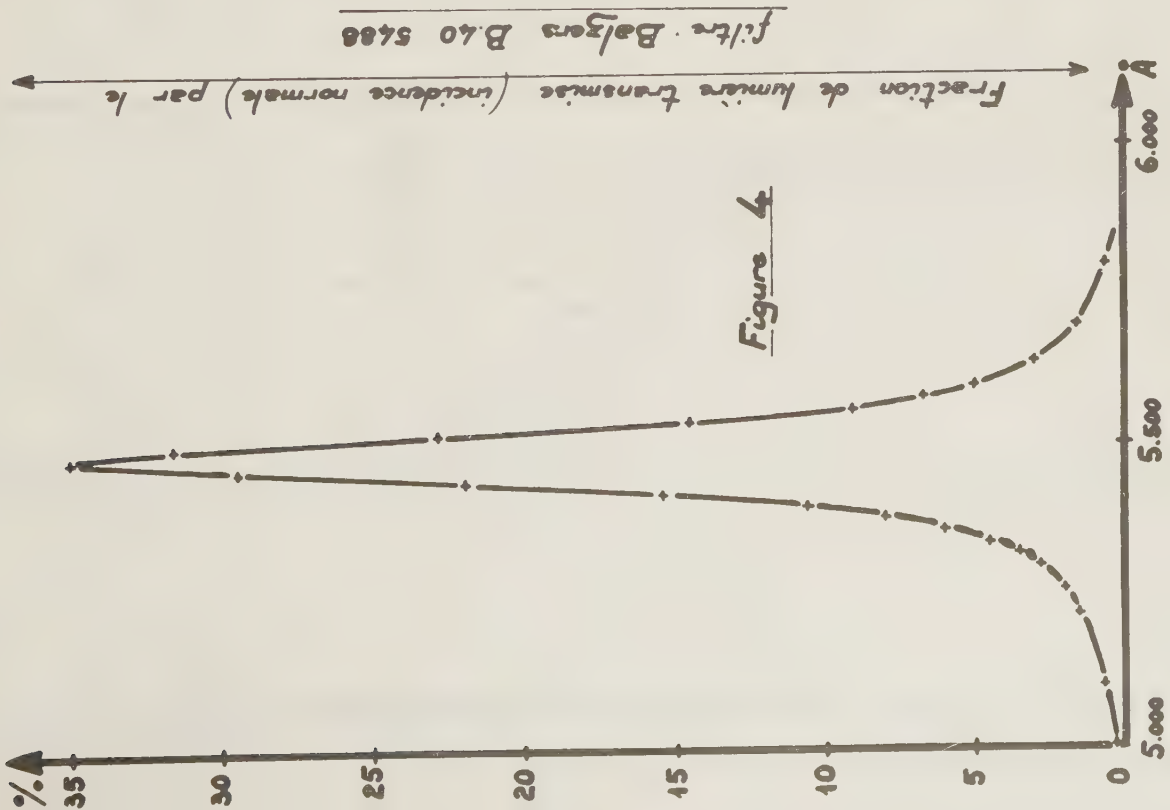
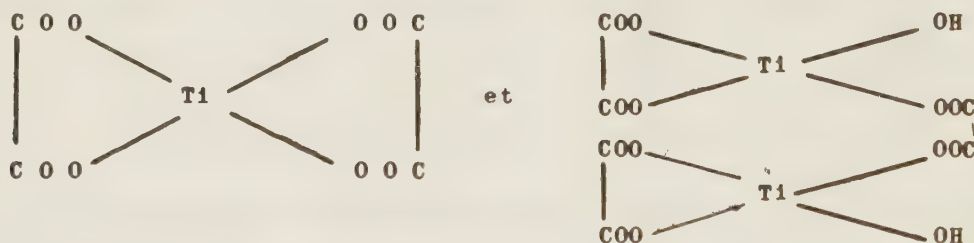


Figure 4

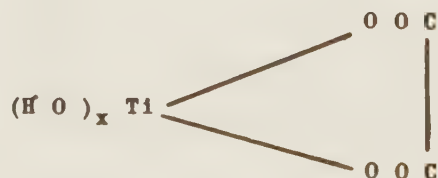
En effectuant plusieurs pointés à intervalles assez rapprochés, on observe le plus souvent une dérive du système de franges dues aux faisceaux ayant traversé les liquides étudiés.

Cette dérive est attribuée au fait suivant : la cuve utilisée n'étant pas fermée à la partie supérieure, il se produit une légère évaporation dans les deux compartiments; la vitesse d'évaporation, liée à la tension de vapeur de chaque solution, n'étant en général pas la même pour les deux solutions étudiées, les variations de concentration ne sont pas absolument identiques, ce qui produit une dérive pratiquement linéaire en fonction du temps. Pour cette raison nous avons toujours effectués une série de pointés (trois ou quatre) espacés de trois quarts d'heure environ et nous avons ensuite extrapolé les valeurs obtenues à temps nul.

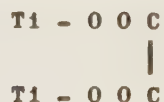
Les résultats se trouvent rassemblés dans les tableaux ci-après et ont conduit à l'établissement de la figure 5. En se référant aux travaux de KHARKAR et PATEL, on constate que l'on n'observe aucun point anguleux pour des valeurs de la fraction molaire égale à 0,33 et 0,4, qui devraient correspondre aux complexes déjà signalés de formules :



Par contre, pour une fraction molaire égale à 0,5, il existe un point anguleux que l'on peut attribuer à un complexe :



On observe ensuite au voisinage de 0,75, un nouveau point anguleux que le complexe :



invoqué par les auteurs ci-dessus ne permet pas d'interpréter et dont on ne peut rendre compte qu'en admettant une certaine polymérisation.

T A B L E A U B

$\frac{[T_1]}{[T_1] + [C_2 O_4 H_2]}$	$t^a = T - T_0$	ΔN^b	$2 \Delta n^c$
1,000	6,678	52,260	6,169 10^{-5}
0,868	6,413	50,207	5,927
0,775	6,329	49,560	5,84
0,62	5,563	43,637	5,14
0,533	5,005	39,307	4,63
0,431	4,097	32,245	3,80
0,328	3,175	25,040	2,95
0,220	2,048	15,850	1,87
0,112	1,005	7,9674	0,94
0,38	3,548	28,210	3,32
0,726	6,193	48,510	5,72
0,678	5,951	46,637	5,47
0,582	5,443	42,707	5,03
0,270	2,610	21,611	2,43
0,462	4,698	36,924	4,35

a) T_0 = Valeur lue sur l'échelle pour une différence de marche nulle.

T = Valeur lue sur l'échelle pour une différence de marche quelconque.

b) L'équation d'étalonnage $\Delta N = 7,944 t - 1,807 \cdot 10^{-2} t^2 + 3,195 \cdot 10^{-6} t^4$ relie le nombre de franges ΔN à la lecture réduite t , étalonnage valable pour $\lambda = 5488 \text{ Å}$

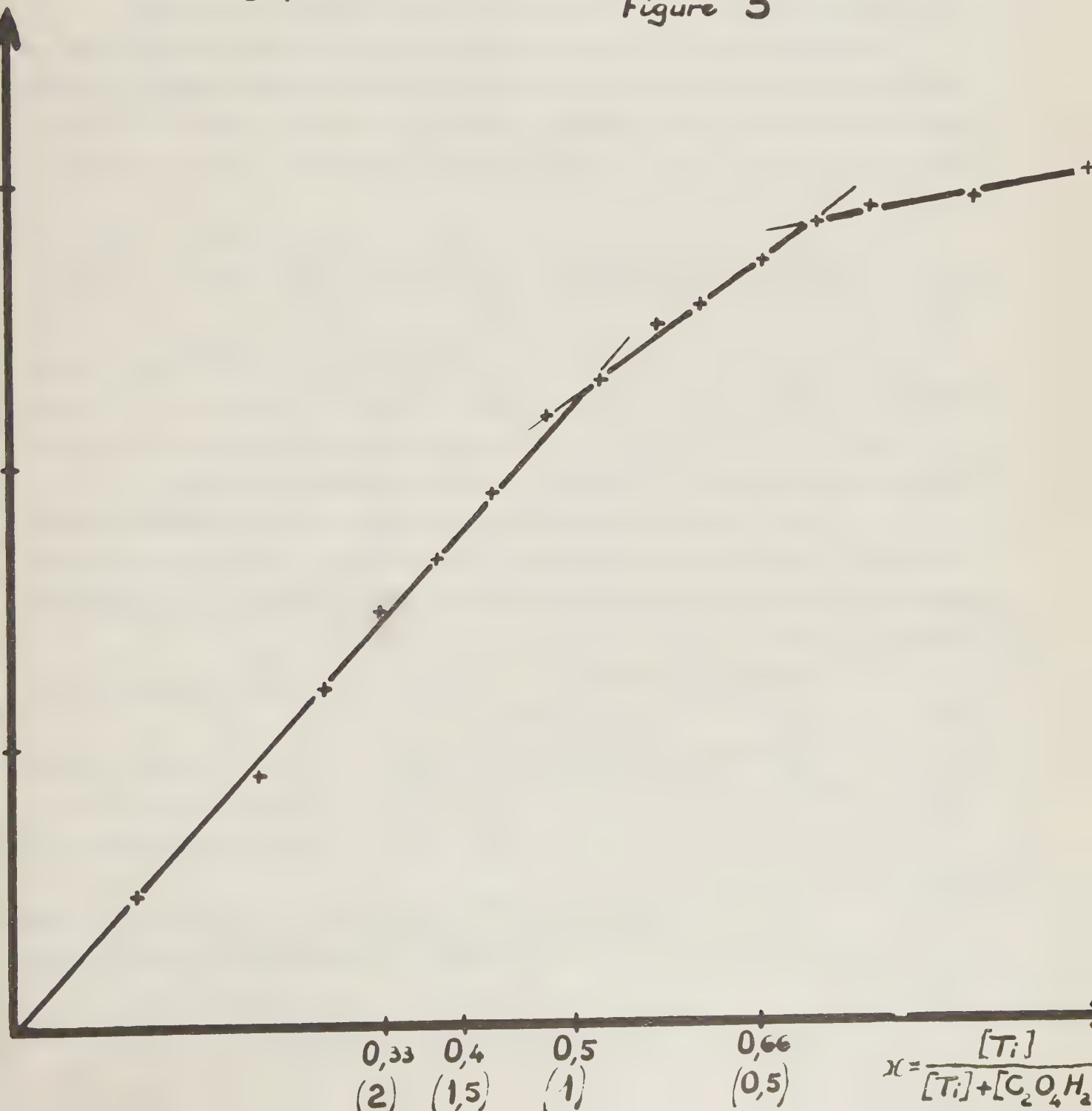
c) $\Delta n = \frac{\lambda}{d} N$ ou d = épaisseur de liquide traversé.

$$n^2 = (n_0 + n)^2 \neq n_0^2 + 2 \Delta n$$

Les mesures conductimétriques et réfractométriques conduites avec des concentrations en titane analogues à celles de KHARKAR et PATEL, ne nous ont pas permis de mettre en évidence les dimères signalés par ces auteurs. Nous pensons donc qu'il est fort probable que ces espèces n'existent pas en quantité notable en solution diluée. Aussi, dans ce qui va suivre, nous n'essayerons pas de développer une équation suffisamment générale pour qu'elle englobe le cas d'une quelconque polymérisation.

$$\Delta n = N_{Ti}^2 - N_{C_2O_4}^2$$

Figure 5



C -- DETERMINATION DES CONSTANTES DE FORMATION.

Les méthodes employées jusqu'à présent ne peuvent nous permettre d'obtenir des renseignements sur la valeur des constantes de formation. On doit à SCHUBERT (8) d'avoir le premier utilisé les résines échangeuses d'ions pour l'étude des complexes en solution aqueuse et à FRONAEUS d'avoir étendu la méthode au cas où plusieurs complexes peuvent se former entre le cation et le ligand.

Cet emploi repose, en général, sur l'hypothèse fondamentale que la fixation du complexe sur la résine est très faible vis à vis de celle de l'ion simple.

SCHUBERT et ses collaborateurs (9) (10) ont pu en faire la démonstration expérimentale pour quelques complexes métalliques en utilisant des acides oxalique ou acétique marqués avec du carbone 14. En ce qui nous concerne, nous n'avons pu opérer cette vérification par la même méthode. Mais nous avons constaté que l'on ne notait pas de variation de la concentration en acide oxalique dans la solution.

Par contre, il ne nous est pas possible de vérifier, par cette méthode, les résultats obtenus par PECSOK et MAVERICK (11) concernant la constante de formation du complexe "titane - acide éthylènediamine tétra acétique".

Alors que l'on a pu montrer que la fixation sur la résine des acides oxalique, citrique, tartrique, était absolument négligeable, SCHONFELD et FRIEDMANN (12), ont montré qu'il y avait fixation de l'acide éthylène - diaminetétraacétique (H_4Y) en milieu acide et que cette fixation suggérait l'existence en solution d'ions H_5Y^+ ou H_6Y^{2+} .

Nous utiliserons ici des notations analogues à celles de FELDMANN, TORIBARA, etc (13) dont nous étendrons le raisonnement à la complexion par un polyacide. Nous restreindrons notre étude au cas où il n'existe en solution que des ions monomères et nous supposons qu'aucun ion complexe n'est fixé par la résine échangeuse.

SCHUBERT et LINDENBAUM (14) ont d'ailleurs montré que les formules établies avec cette restriction sont aisément généralisables.

Considérons un ion simple M positif et susceptible de former plusieurs complexes avec un polyacide $A H_n$. Plus précisément nous allons nous limiter au cas où $n = 2$ et au cas où, dans les complexes formés, le rapport A / M est ≤ 2 (le raisonnement s'étend sans difficulté au cas général).

Si nous admettons la possibilité de complexion par la molécule neutre et les deux ligands qui en dérivent, nous avons un système de 6 équations d'équilibre que l'on écrira :



A ces six équations correspondent six constantes de dissociation - exprimées en fonction des concentrations - que nous noterons :

$$K_p^{1-} = \frac{[M] [AH_2^{1-} - 1] p}{[M (AH_2^{1-} - 1) p]} \quad (14)$$

En l'absence de tout complexant on définit le coefficient de distribution de l'ion M :

$$K_d^0 = \frac{\% M \text{ dans la résine}}{\% M \text{ dans la solution}} \times \frac{\text{volume de solution}}{\text{masse de résine}}$$

ou encore :

$$K_d^0 = \frac{N_M(R)}{[M] m} \quad (15)$$

Dans cette équation,

$N_M(R)$ représente le nombre de moles de M liées à la résine.

m est la masse de résine mise en jeu.

$[M]$ est la concentration de la solution en M.

En présence d'agent complexant, le rapport de distribution du métal K_d devient

$$K_d = \frac{N_M(R)}{[M] + \sum_{p=1}^2 \sum_{i=0}^2 [M(AH_2^{1-})^i p]} \times \frac{1}{m} \quad (16)$$

puisque nous avons supposé que les ions complexes ne sont pas adsorbés par la résine.

En combinant les équations (15) et (16), ce rapport de distribution peut s'exprimer en fonction du coefficient de distribution de l'ion M.

$$\frac{1}{K_d} = \frac{1}{K_d^0} + \frac{\sum_{p=1}^2 \sum_{i=0}^2 [M(AH_2^{1-})^i p]}{K_d^0 [M]} \quad (17)$$

En l'absence du métal M, dans une solution donnée de l'acide AH_2 , il existe l'équilibre évident, ci dessous, entre les diverses entités chimiques

$$\sum [AH_2] = [AH_2] + [AH^-] + [A^{2-}] \quad (18)$$

Désignons par f_0 , f_- , f_{2-} , le pourcentage des diverses formes respectives AH_2 , AH^- et A^{2-} ,
On a les relations évidentes.

$$f_0 = \frac{[AH_2]}{\sum [AH_2]}, \quad f_- = \frac{[AH^-]}{\sum [AH_2]}, \quad f_{2-} = \frac{[A^{2-}]}{\sum [AH_2]}$$

En présence d'un métal M, l'équilibre (18) est modifié par suite de la complexation ; f_0 , f_- , et f_{2-} deviennent cette fois

$$f_0 = \frac{[AH_2]}{\sum [AH_2] - \sum C}, \quad f_- = \frac{[AH^-]}{\sum [AH_2] - \sum C}, \quad f_{2-} = \frac{[A^{2-}]}{\sum [AH_2] - \sum C} \quad (19)$$

ou $\sum C$ est un mode d'écriture plus condensé de

$$\sum_{p=1}^2 \quad p \quad \sum_{i=0}^2 \quad [M(AH_{2-i}^{1-})]_p$$

Nous allons maintenant exprimer l'équation (17) en fonction de f_0 , f_- , f_{2-} .

Pour cela nous écrirons tout d'abord

$$\begin{aligned} \sum_{p=1}^2 \quad \sum_{i=0}^2 [M(AH_{2-i}^{1-})]_p &= [M] \sum_{p=1}^2 \quad \sum_{i=0}^2 \frac{[AH_{2-i}^{1-}]^p}{K_p^{1-}} \\ &= [M] \sum_{p=1}^2 \quad \sum_{i=0}^2 \frac{f_{1-}^p}{K_p^{1-}} \left[\sum [AH_2] - \sum C \right]^p \end{aligned}$$

et finalement

$$\sum_{p=1}^2 \quad \sum_{i=0}^2 [M(AH_{2-i}^{1-})]_p = [M] \sum_{p=1}^2 \left[\sum [AH_2] - \sum C \right]^p \sum_{i=0}^2 \frac{f_{1-}^p}{K_p^{1-}} \quad (20)$$

En portant maintenant cette équation dans l'équation (17) il vient :

$$\frac{1}{K_d} = \frac{1}{K^0_d} + \frac{\left[\sum [AH_2] - \sum C \right] \sum_{i=0}^2 \frac{f_{1-}}{K_1^{1-}} + \left[\sum [AH_2] - \sum C \right]^2 \sum_{i=0}^2 \frac{f_{1-}^2}{K_2^{1-}}}{K^0_d}$$

Nous voyons que l'expression (21) ne dépend pas uniquement en général, de la concentration totale en acide $\sum [AH_2]$. Ce n'est que dans le cas ou

$$\sum [AH_2] \gg \sum C$$

que l'on retrouve une expression analogue à celle de FELDMANN (13)

$$\frac{1}{Kd} = \frac{1}{K^0d} + \frac{\sum [AH_2] \sum_{i=0}^2 \frac{f_{1-}^i}{k_1^i} + (\sum [AH_2])^2 \sum_{i=0}^2 \frac{f_{1-}^2}{k_2^{1-}}}{K^0d} \quad (22)$$

En fait cette équation (21) sera donc applicable,

a) dans tout le domaine de concentration en acide AH_2 lorsque cet acide sera agent complexant faible dans les conditions expérimentales.

b) pour des concentrations relativement élevées en acide AH_2 , lorsque celui-ci ne pourra être considéré comme un agent complexant faible.

REMARQUES:

1°/ La détermination de la concentration totale en métal M dans la solution permet par l'intermédiaire de $N_{M(R)}$ et K^0d d'obtenir la valeur de M libre et par suite de déterminer

$$\sum_{p=1}^2 \sum_{i=0}^2 \left[M (AH_{2-1}^{1-})_p \right]$$

mais en général il n'est pas possible de déterminer

$$\sum C = \sum_{p=1}^2 p \sum_{i=0}^2 \left[M (AH_{2-1}^{1-})_p \right]$$

ce n'est que dans le cas particulier ou il n'existe que des complexes correspondant à une seule valeur de p ($p=1$ ou 2) que l'on pourra déterminer C et avoir une représentation graphique de $1/Kd$ en fonction de $\sum [AH_2] - \sum C$.

2°/ Lorsque l'on applique ce calcul aux solutions de titane, une complication intervient du fait que M peut exister simultanément sous deux formes $Ti(OH)_2$ et $Ti(OH)_3$.

Nous noterons que les constantes d'équilibre de ces deux formes avec, soit

la résine échangeuse, soit l'agent complexant, ne sont pas indépendants mais sont liés par la constante d'équilibre,

$$K_1 = \frac{[Ti(OH)_2]}{[Ti(OH)_3][H^+]} = 2,0$$

Il en résulte que nous pouvons écrire toutes les équations ci dessus en fonction de la concentration de l'une ou de l'autre de ces deux formes à la condition de faire intervenir les facteurs :

$$f_{Ti_3} = \frac{[Ti(OH)_3]}{\sum [Ti]} = \frac{1}{1 + 2,0 [H^+]} \quad (24)$$

$$\text{ou } f_{Ti_2} = \frac{[Ti(OH)_2]}{\sum [Ti]} = \frac{2,0 [H^+]}{1 + 2,0 [H^+]} \quad (25)$$

Du point de vue de l'absorption par la résine échangeuse, ces deux espèces sont, d'autre part, caractérisées par deux coefficients de distribution :

$$K_{d_2}^0 = \frac{N(R Ti_2)}{[Ti_2]^* m} \quad \text{et} \quad K_{d_3}^0 = \frac{N(R Ti_3)}{[Ti_3]^* m}$$

En l'absence d'agent complexant, on obtient expérimentalement un coefficient global qui est par définition :

$$K_d^0 = \frac{N(R Ti_2) + N(R Ti_3)}{[Ti_2] + [Ti_3]} \times \frac{1}{m} \quad (26)$$

que l'on exprimera en fonction de $K_{d_2}^0$ et $K_{d_3}^0$

$$K_d^0 = \frac{K_{d_2}^0 [Ti_2] + K_{d_3}^0 [Ti_3]}{[Ti_2] + [Ti_3]} \quad (27)$$

ou plus simplement :

$$K_d^0 = K_{d_2}^0 f_{Ti_2} + K_{d_3}^0 f_{Ti_3} \quad (28)$$

* Ti_2 et Ti_3 , notations abrégées pour $Ti(OH)_2$ et $Ti(OH)_3$.

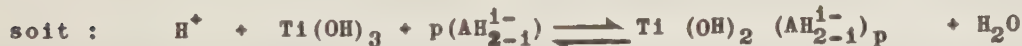
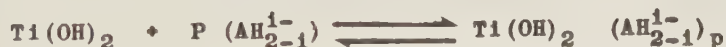
f_{Ti_2} et f_{Ti_3} , ne dépendant que de la valeur du pH, le terme K^0_d ainsi défini reste constant lorsque l'on effectue une mesure à pH constant, ce qui a toujours été le cas, comme on le verra plus loin. Pour des séries de mesures effectuées à des pH différents, on notera évidemment une légère variation de K^0_d . Sur le plan expérimental, ceci nous a obligé à déterminer K^0_d pour chaque série de mesures, ce qui se fait sans la moindre complication.

Les variations observées pour K^0_d en fonction du pH, ne sont d'ailleurs pas significatives.

Avec cette nouvelle définition de K^0_d , l'équation (21) reste valable à la condition que, dans l'équation (17), M représente la concentration totale en titane non complexé, soit :

$$[M] = [Ti(OH)_2] + [Ti(OH)_3]$$

Chacun des complexes peut être considéré comme formé à partir de l'une ou l'autre de ces deux formes. Ceci entraîne donc la possibilité d'une double série d'équations de formation, donc d'une double série de constantes d'équilibre. Ainsi par exemple nous pourrions écrire, Soit :



avec les deux constantes de formation

$$K_2 = \frac{[Ti(OH)_2] [AH_{2-1}^{1-}]^p}{[Ti(OH)_2(AH_{2-1}^{1-})_p]}$$

$$K_3 = \frac{[Ti(OH)_3] [H^+] [AH_{2-1}^{1-}]^p}{[Ti(OH)_2(AH_{2-1}^{1-})_p]}$$

K_2 et K_3 étant reliés par la relation déjà citée

$$\frac{[Ti(OH)_2]}{[Ti(OH)_3] [H^+]} = 2,0$$

On peut utiliser indifféremment l'un ou l'autre de ces deux modes d'écriture; nous choisirons celui faisant intervenir $Ti(OH)_3$ car cette espèce est nettement prédominante dans le domaine de pH étudié.

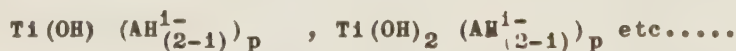
L'équation (20) s'écrit alors :

$$\sum_{p=1}^2 \sum_{i=0}^2 \left[\text{Ti(OH)} \cdot (\text{AH}_{2-1}^{1-})_p \right] = \left[\text{Ti(OH)}_3 \right] \sum_{p=1}^2 \left[\sum [\text{AH}_2] - \sum \text{C} \right]^p \sum_{i=0}^2 \frac{f_{1-}^p}{K_p^{1-}} [\text{H}^+]^{3-x} \quad (29)$$

et finalement l'équation 21 deviendra en tenant compte de l'équation 24 :

$$\frac{1}{K_d} = \frac{1}{K^0_d} + \frac{f_{\text{Ti}_3}}{\left[\sum [\text{AH}_2] - \sum \text{C} \right] \sum_{i=0}^2 \frac{f_{1-}}{K_1^{1-}} [\text{H}^+]^{3-x} + \left[\sum [\text{AH}_2] - \sum \text{C} \right]^2 \sum_{i=0}^2 \frac{f_{1-}^2}{K_2^{1-}} [\text{H}^+]^{3-x}}$$

3°/ En toute rigueur dans l'équation (30) il faudrait tenir compte du fait que pour chaque valeur de p et de i on peut avoir diverses valeurs de x, c'est à dire que l'on peut avoir par exemple :



ce qui introduirait une nouvelle sommation par rapport à x.

Bien entendu nous n'introduirons pas cette complication supplémentaire dans l'équation (30), mais nous n'aurons garde d'oublier cette possibilité le moment venu.

CONDUITE DES EXPERIENCES.

La résine (AMBERLITE IR 120) est une résine polystyrène sulfonique utilisable en milieu très acide. On opère par agitation des solutions étudiées en tubes étanches, en présence d'une masse constante de résine échangeuse, pendant un temps déterminé et en atmosphère thermostatée. Une série d'expériences préliminaires a montré qu'une durée de 10 heures était largement suffisante pour que l'équilibre s'établisse. Avant chaque mesure à un pH fixe, la résine nécessaire est "équilibrée" avec une solution perchlorique de même pH, c'est à dire que l'on fait traverser lentement cette résine par la solution jusqu'à ce qu'aucune variation de pH ne soit décelable à la sortie de la colonne. Dans chaque série de mesure on maintient constants le pH, la force ionique, et la concentration en titane de la solution. Seule varie d'un tube à l'autre, la concentration en agent complexant. Après agitation chaque solution est décantée et centrifugée ; l'addition d'un excès d'eau oxygénée et d'un excès d'acide perchlorique permet le dosage du titane restant en solution par spectrophotométrie. Nous reviendrons sur ce dosage dans la suite de notre travail.

L'un des tubes de la série ne contient pas de résine échangeuse et permet le

dosage de la concentration totale en titane par le même procédé. Si D_M est l'absorption lumineuse de cette solution, D celle d'une solution quelconque de la série, on peut écrire (puisque la loi de Beer est vérifiée dans le domaine de concentration utilisée) :

$$D_M = K \sum [Ti]$$

$$D = K [Ti]_{sol}$$

$$\text{d'où } D_M - D = K \left[\sum [Ti] - [Ti]_{sol} \right] = K \frac{N(R Ti)}{V}$$

$N(R Ti)$ étant le nombre d'atomes de titane fixés par la résine, et V étant le volume de la solution,

$$\text{donc } \frac{D_M - D}{D} = \frac{N(R Ti)}{[Ti]_{sol}} \cdot \frac{1}{V} = K_d \cdot \frac{m}{V}$$

d'après la définition de K_d (éq. 16)

K_d est donc aisément relié aux données expérimentales.

Chaque série comprend un tube ne contenant pas d'agent complexant afin de déterminer la valeur de K^0_d pour le pH utilisé.

Les résultats sont présentés sous forme de tableaux ou de graphiques exprimant $1 / K_d$ en fonction de la concentration totale en acide oxalique.

INTERPRETATION DES RESULTATS.

En nous référant aux résultats des mesures précédentes nous devons nous attendre à ce que l'équation (30) prenne la forme générale

$$y = ax + bx^2 \quad (31)$$

Effectivement lorsque l'on porte $1/K_d$ en fonction de la concentration totale en acide oxalique, on obtient une courbe d'allure parabolique. Par contre, on constate que l'on obtient une droite lorsque l'on porte $1/K_d$ en fonction du carré de la concentration en acide oxalique et ceci est assez inattendu. Il semble donc possible de négliger le premier terme de l'équation (31) et donc le complexe correspondant.

Dans ces conditions nous pourrions utiliser la première remarque de la page et calculer $\sum C$.

D'autre part les résultats obtenus par polarographie ont montré nettement que, pour les complexes dans lesquels le rapport molaire $C_2O_4H_2 / Ti$ est égal à 2, le nombre de groupement OH est égal à 2. La remarque n°3, n'est donc pas à considérer ici.

Par contre dans le domaine de pH utilisé il y a lieu de tenir compte du fait que l'acide oxalique peut fournir deux ligands $C_2O_4H^-$ et $C_2O_4^{2-}$.

$$\frac{1}{K_d} \frac{1}{K_d^0} + \frac{f_{Ti_3}}{K_d^0} \frac{\left[\sum [AH_2] - \sum C \right]^2}{\left[\frac{f_-^2}{K_2^-} + \frac{f_{2-}^2}{K_2^{2-}} \right] [H^+]^2} \quad (32)$$

La pente de la droite représentative sera

$$p = \frac{1}{K_d^0} f_{Ti_3} [H^+]^2 \left[\frac{f_-^2}{K_2^-} + \frac{f_{2-}^2}{K_2^{2-}} \right] \quad (33)$$

Dans cette équation les seules inconnues sont bien K_2^- et K_2^{2-} .

Les résultats se trouvent rassemblés dans le tableau ci-dessous :

pH	H^+	$f_{Ti_3} H^+$	f_-^2	f_{2-}^2	p
0,88	$1,32 \cdot 10^{-1}$	0,1045	0,109	$2,34 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^4$
1,16	$6,91 \cdot 10^{-2}$	0,0608	0,255	$1,82 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^4$
1,35	4,46	0,041	0,352	$6,55 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^4$
1,40	3,98	0,0369	0,385	$9,05 \cdot 10^{-7}$	$8,8 \cdot 10^4$
1,75	1,78	0,0344	0,61	$7,20 \cdot 10^{-6}$	$11,6 \cdot 10^5$

Nous sommes donc conduit à admettre l'existence de deux complexes



et nous adopterons pour valeurs des constantes d'instabilité respectives

$$K_2^- = (0,50 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$$

$$K_2^{2-} = (1,02 \pm 0,05) \cdot 10^{-13}$$

CONCLUSION :

Après une tentative pour retrouver le complexes dinucléaires signalés par KHARKAR et PATEL dans le domaine des concentrations élevées, tentative qui s'est soldée par un échec, nous avons tenté de déterminer les constantes de formation des complexes prédominant en phase aqueuse, $Ti(OH)_2(C_2O_4H^-)_2$ et $Ti(OH)_2(C_2O_4^{2-})_2$ dans un domaine de concentration plus faible.

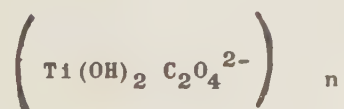
Sur l'ensemble de ces résultats nous pensons que pour des concentrations de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} M il n'y a pas lieu d'envisager de polymérisation.

Exemple de calcul : Série de mesures pH 1,35

$$T1 = 0,928 \cdot 10^{-3}$$

$V_{C_2O_4H_2}$	D	$D_M - D$	$\frac{D}{D_M - D} = \frac{1}{K_d}$	$\left[\sum [C_2O_4H_2] \sum C \right]^2$
0	0,035	0,385	0,091	
0,1	0,094	0,326	0,288	$0,17 \cdot 10^{-5}$
0,2	0,165	0,255	0,647	0,68
0,25	0,180	0,240	0,750	1,06
0,3	0,223	0,197	1,135	1,52
0,4	0,269	0,151	1,78	2,72
0,5	0,295	0,125	2,360	4,27
0,6	0,329	0,091	3,62	6,1
0,7	0,340	0,080	4,25	$8,30 \cdot 10^{-5}$
0,8	0,357	0,063	5,66	$1,08 \cdot 10^{-4}$
0,9	0,376	0,044	8,55	1,37
1	0,385	0,035	11,0	1,70
1,1	0,387	0,033	11,75	2,05
1,2	0,390	0,030	13,00	2,45

Par contre, le fait que l'on ne puisse mettre en évidence par échange d'ions un complexe correspondant à un rapport molaire $C_2O_4H_2 / Ti = 1$ paraît plus surprenant à première vue. Comme il ne se manifeste qu'en solution concentrée ou à l'état solide il est possible qu'il s'agisse en fait d'un polymère de formule générale



Ceci n'est cependant qu'une hypothèse qui demande à être vérifiée.

Figure 6

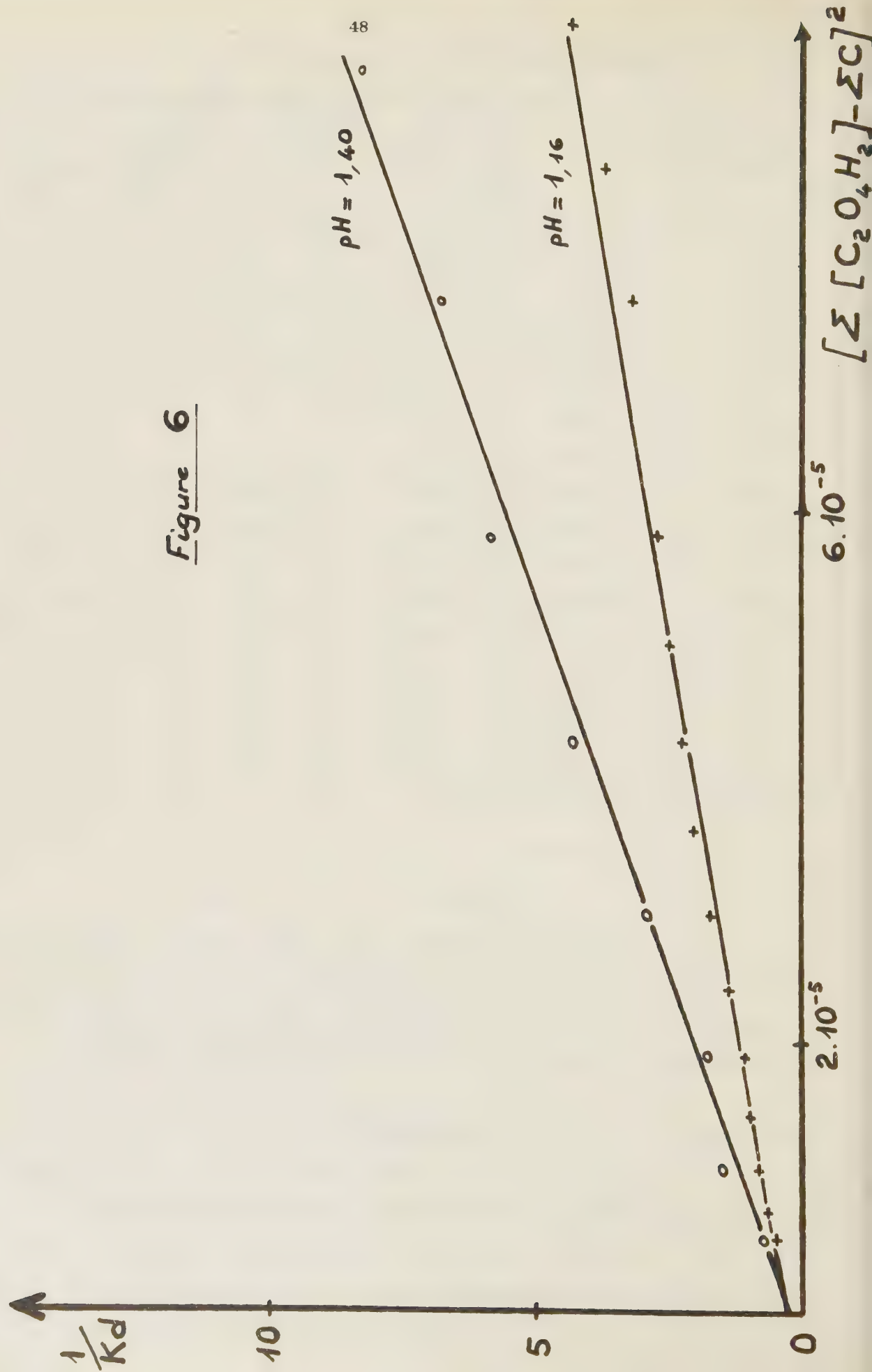
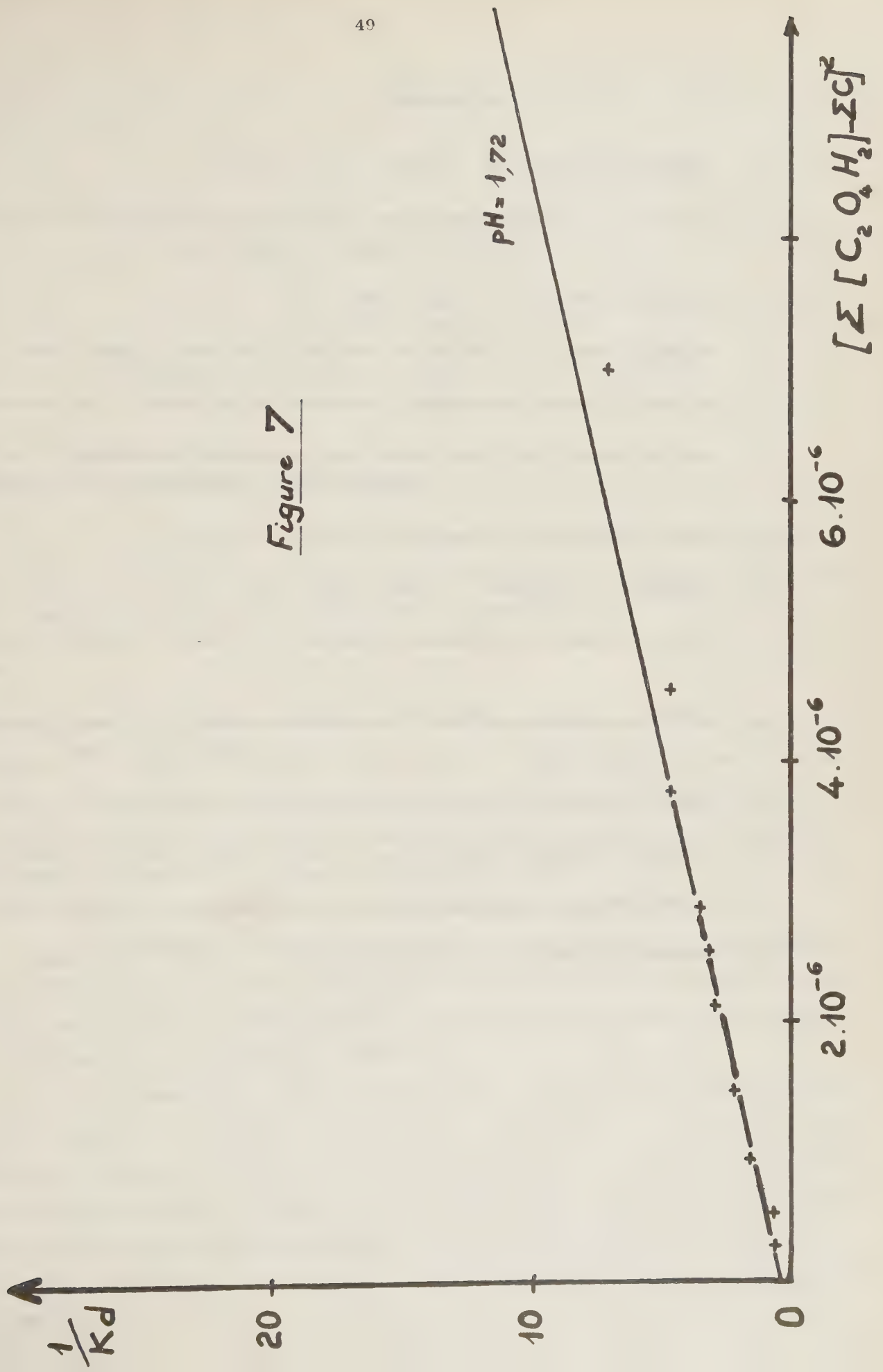


Figure 7

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ROSENHEIM et SCHUTTE Ber. (1920), 53, 932 - 9.
- (2) SIDGWICK N.V. Chemical Elements and their Compounds clarendon Press Oxford
(1950) 1, 639 et 643.
- (3) LINGANE J.J. Chem. Rev. (1941) 29, 1.
- (4) KHARKAR et PATEL. J.of. the Indian Institute is Science (1957) 39, 41.
- (5) KOLTHOFF et LINGANE. Polarography - Interscience publishers p 134 et suivantes.
- (6) ZABOTIN, BUKHAM et KIR'YAKOV. Soviet Electrochemistry (Proceedings of the Fourth
Conference of Electrochemistry) VI. (1961) p 203.
- (7) ARSHID, GILLES etc... J. Chem. Soc. (1955) 67.
- (8) SCHUBERT. J.J. Phys. Chem. (1952) 56, 114.
- (9) LI N.C., WESTRALL N.M, LINDENBAUM, SCHUBERT. J. of Amer. Chem. Soc. (1957) 19,
5864.
- (10) SCHUBERT J, LIND E.L., WESTFALL W.M, PELEGERR, LI N.C. J. of Amer. Chem. Soc.
(1958) 80, 4199.
- (11) PECSOK et MAVERICK. J.of Amer. Chem. Soc. (1954) 76, 358.
- (12) SHONFELD et FRIEDMANN. Monatsh. Chem. Osten. (1960) 91 n° 6, 1192 - 6.
- (13) FEIDMAN, TORIBARA, HAVILL, NEVMANN. J.of Amer. Chem. Soc. (1955) 77, 878.
- (14) SCHUBERT et LINDENBAUM. J. of Amer. Chem. Soc. (1952) 74, 3529.

CHAPITRE II

Comportement des Solutions de titane en présence d'acide tartrique

A - ETUDE CRITIQUE DES DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES.

Les premiers travaux sur cette question ont été conduits en vue d'isoler des sels complexes à l'état solide. C'est ainsi que HENDERSON, ORR et WHITEHEAD (1) ont préparé des composés auxquels ils attribuent la formule générale :



dans laquelle M_{IV} est un élément du groupe IV, au degré d'oxydation + 4, Sn_{IV} ou Ti_{IV} par exemple, et M_1 représente un métal alcalin (Na^+ , K^+ ou NH_4^+). ROSENHEIM et ses collaborateurs (2) ont obtenus divers produits gélatineux, correspondant à des rapports molaires titane/tartrate égaux à 2/1, 2/3 et 1/2 suivant les conditions opératoires. Il semble que ces résultats soient sujet à caution car les solutions utilisées par ces auteurs pour l'obtention de tels composés étaient fort probablement colloïdales.

DUMANSKI et KNITA (3), puis HAISSSENSKY et YANG JENG TSONG (4) ont effectivement mis en évidence le caractère colloïdal des solutions dans lesquelles le rapport métal/tartrate a une valeur élevée tandis que pour des concentrations plus grandes en acide tartrique les solutions deviennent nettement ioniques.

GROSSMANN (5) a étudié l'influence de la dilution sur le système titane-tartrate et SCHENK (6) a déterminé, par polarimétrie, l'influence de la concentration en ion hydrogène, en prenant pour hypothèse l'existence de complexes de rapport molaire 1/2. Par contre, GAGLIOTTI et SARTORI (7) admettaient, en milieu alcalin, la valeur 2/3 pour le rapport titane/tartrate et 1/1 en milieu acide. Par dilution, ce rapport tendrait vers la valeur 1/2. Ce travail de GAGLIOTTI a été fortement critiqué, sur le plan théorique, par SOUCHAY et FAUCHERRE (8).

Devant la diversité des résultats obtenus par ces auteurs, MATTOCK (9) a entrepris une étude des propriétés comparées des solutions d'étain, de germanium et de titane en présence de divers acides carboxyliques dont l'acide tartrique. Les méthodes utilisées permettent d'obtenir des résultats intéressants pour les solutions de germanium et d'étain, mais n'apportent pas de conclusion définitive pour les complexes du titane.

Plusieurs auteurs (9) (10) (11) avaient déjà signalé que la vague polarographique du complexe acide tartrique était réversible en présence d'un excès d'acide tartrique. MATTOCK a montré que le domaine de réversibilité était très restreint par l'influence de divers facteurs (pH, force ionique, concentration en acide tartrique) et donc que les mesures polarographiques ne permettaient pas d'aboutir à une conclusion.

De même, ce n'est que par analogie avec les résultats obtenus pour le germanium que les mesures de pH permettent d'envisager la coexistence de complexes du type 1/1 et 1/2. Les propriétés optiques des solutions d'acide tartrique suggèrent aussi une étude polarimétrique de la complexion du titane. Cette étude a été faite par MATTOCK mais n'a donné aucun résultat : en milieu ammoniacal, on ne peut dépasser un rapport $Ti / Ti + \text{tartrate}$ supérieur à 0,5 par suite de la précipitation du titane. En milieu acide, les résultats ne sont pas reproductibles.

Au total, ce n'est que par analogie avec les autres solutions étudiées que MATTOCK admet l'existence en solution de deux sortes de complexes. Il n'est donc pas inutile de tenter une détermination directe.

B - MISE EN EVIDENCE ET DETERMINATION DES CONSTANTES DE FORMATION DES DIVERS COMPLEXES

Ainsi que nous l'avons fait pour les complexes avec l'acide oxalique, nous avons tenté de déterminer, par diverses méthodes, la composition du ou des complexes formés, et l'importance relative des formes polycondensées dans les solutions concentrées.

Tout d'abord, nous avons essayé d'appliquer la méthode conductimétrique de KHARKAR et PATEL. L'échec enregistré ici est encore plus net : en effet, il ne nous a pas été possible de préparer des solutions limpides de titane et d'acide tartrique de rapport molaire Acide tartrique / titane inférieur ou égal à 2. Or les divers auteurs que nous avons cités, admettent tous l'existence des complexes correspondant à un rapport molaire au plus égal à 2.

D'autre part, la différence d'indice, entre une solution concentrée de titane en milieu perchlorique et une solution d'acide tartrique de même concentration en milieu perchlorique identique, est trop faible pour permettre une étude de la nature des complexes comme nous l'avons fait avec l'acide oxalique.

Nous nous sommes donc trouvés dans l'obligation d'abandonner cette étude des

solutions concentrées et de nous tourner vers des solutions suffisamment diluées pour pouvoir utiliser d'autres méthodes.

Il faut noter ici que, contrairement à ce qui se produisait avec les complexes oxaliques, nous ne pouvons nier - ni affirmer - l'existence de formes polycondensées en solutions concentrées ; nous ne pouvons qu'espérer que les solutions utilisées seront assez diluées pour que le pourcentage de ces formes soit négligeable.

Nous avons déjà signalé que le domaine de réversibilité de la vague polarographique caractérisant les solutions de titane dans l'acide tartrique, est très restreint. En fait, pour des concentrations en titane de l'ordre de 10^{-3} ions - grammes par litre et une concentration en acide tartrique voisine de 0,2 M, il est possible d'obtenir une vague réversible pour des $\text{pH} < 1$.

Il semble bien que, dans ce domaine très étroit de $\text{pH}(0 < \text{pH} < 1)$, le déplacement du potentiel de demi vague corresponde à une réduction faisant intervenir deux ions hydrogènes. Le nombre de groupements O H liés à l'atome central serait donc égal à 2, comme les complexes avec l'acide oxalique. Cette conclusion ne peut être aussi affirmative que pour ces derniers complexes, étant donné le faible intervalle de pH auquel on est limité, mais elle paraît cependant raisonnable.

Pour déterminer les constantes d'équilibre des complexes "Titane acide tartrique", nous avons employé, à nouveau, la technique de l'échange d'ions. Il apparaît d'ailleurs, ici, une simplification des calculs due au fait que la complexion n'est sensible que pour une concentration en acide tartrique très supérieure à la concentration en titane, dans le domaine de pH utilisé. Il en résulte que l'on peut négliger la fraction de l'acide tartrique utilisée pour former les complexes devant la concentration globale en acide tartrique.

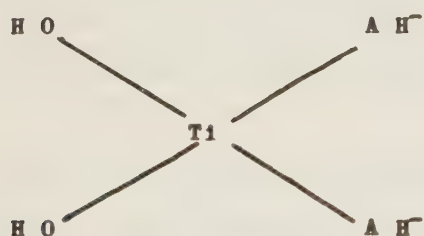
Les courbes expérimentales, figurées ci contre, montrent qu'il n'y a pas lieu de tenir compte de la formation de complexes de rapport molaire 1/1. Pour un pH inférieur à 1, les résultats sont parfaitement cohérents mais, au delà, les courbes obtenues ne sont pas reproductibles. Il faut remarquer que c'est aussi au delà de cette limite que les vagues polarographiques deviennent irréversibles.

Les résultats se trouvent rassemblés dans le tableau ci-après.

(voir page suivante)

pH	pen	$\frac{1}{K_d^0}$	r_{Ti_3}	H^+	r_-^2	r_{2-}^2	$\frac{r_-^2}{K_-} + \frac{r_{2-}^2}{K_{2-}}$
0,52	2,88	0,1	$\frac{1}{1,94}$	$4,70 \cdot 10^1$	$\frac{1}{8,25 \cdot 10^4}$	$\frac{1}{1,74 \cdot 10^4}$	$1,19 \cdot 10^2$
0,80	17	0,1	$\frac{1}{1,32}$	$1585 \cdot 10^{-1}$	$\frac{1}{2,09 \cdot 10^4}$	$\frac{1}{1,1 \cdot 10^{11}}$	$14,1 \cdot 10^2$
0,90	21,5	0,1	$\frac{1}{1,25}$	$1,26 \cdot 10^{-1}$	$\frac{1}{1,31 \cdot 10^4}$	$\frac{1}{4,4 \cdot 10^{10}}$	$21,3 \cdot 10^2$

ce qui nous conduit à admettre l'existence de deux complexes de formules :



et



dans lesquels $A\ H^-$ et A^{2-} représentent les ligands dérivés de l'acide tartrique, les valeurs des constantes étant respectivement :

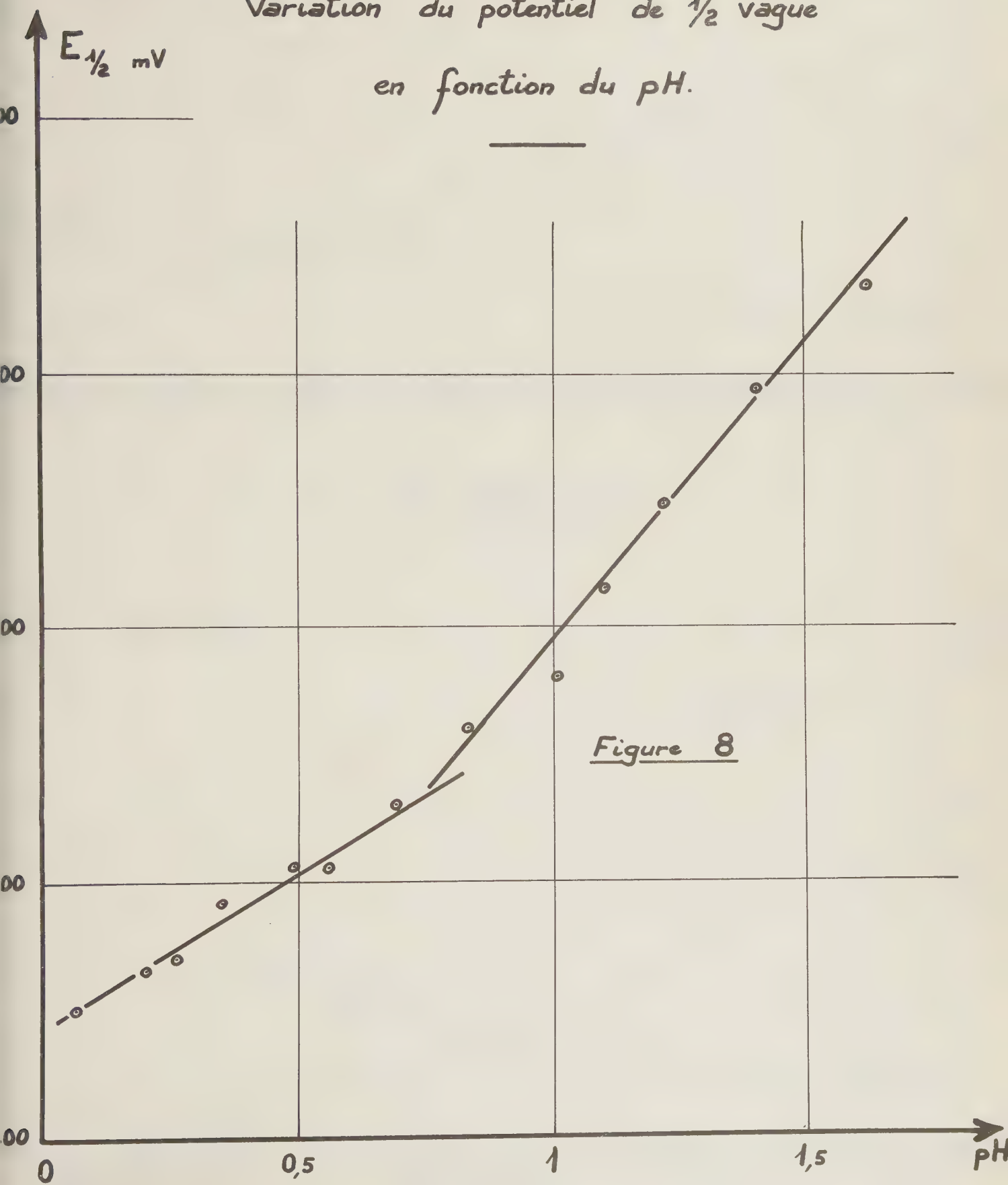
$$K_- = (1,30 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$$

$$K_{2-} = (1,45 \pm 0,05) \cdot 10^{-14}$$

Ainsi donc, il paraît fort probable que, dans un domaine de concentration choisie et dans un domaine de pH très restreint, les solutions de titane en milieu tartrique aient un comportement analogue à celui de ces solutions en milieu oxalique. Mais au delà de pH 1, nos résultats ne nous permettent de formuler aucune hypothèse sur la nature des solutions étudiées. Nous ne pouvons que suivre les auteurs déjà cités pour admettre que l'existence de formes polycondensées commence à se faire sentir.

L'absence de méthode directe d'études de ces solutions est d'autant plus regrettable qu'elles présentent une stabilité remarquable, puisque l'on peut atteindre des pH très alcalins sans précipitation d'hydroxyde de titane.

Variation du potentiel de $\frac{1}{2}$ vague
en fonction du pH.



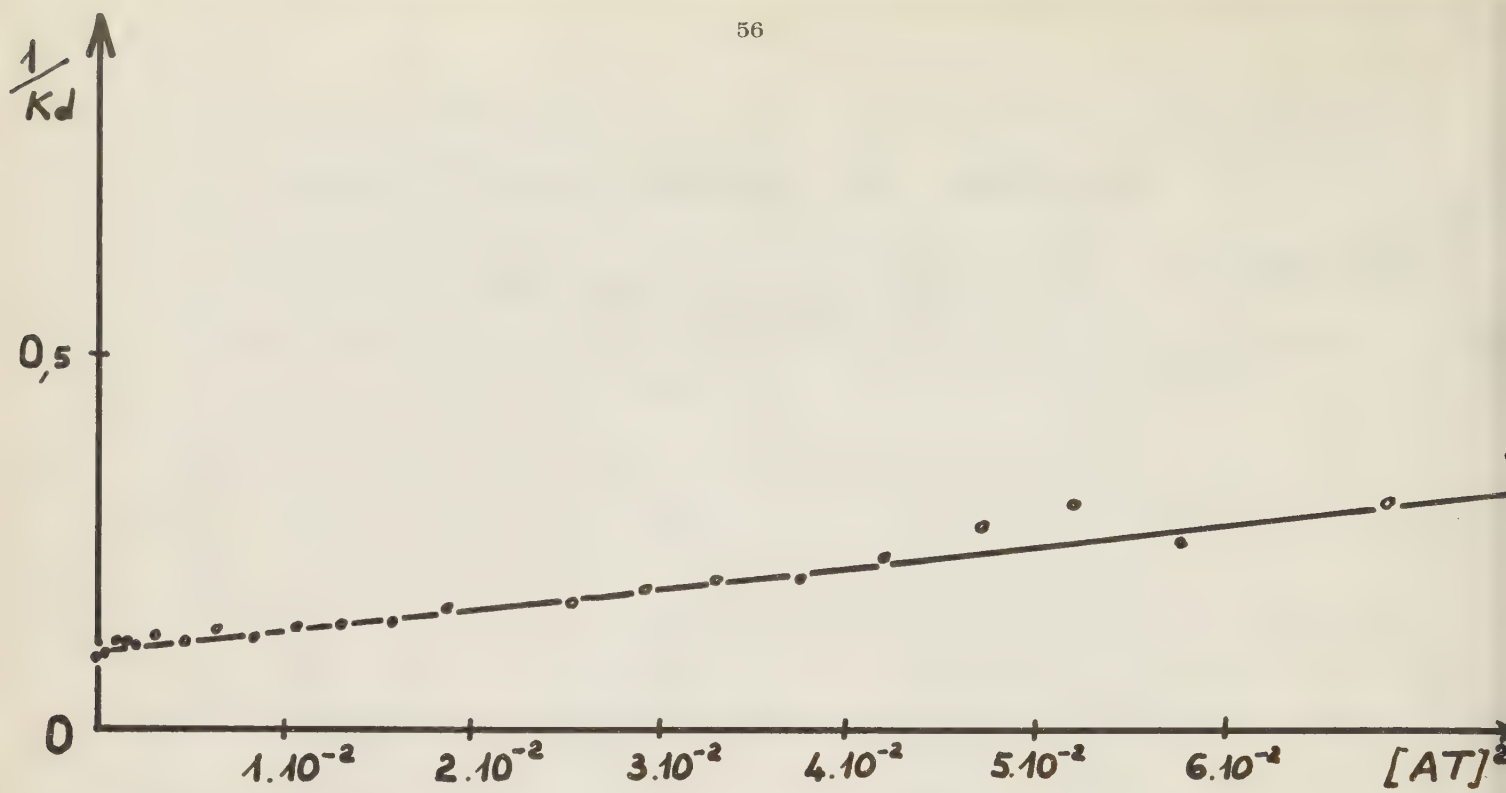
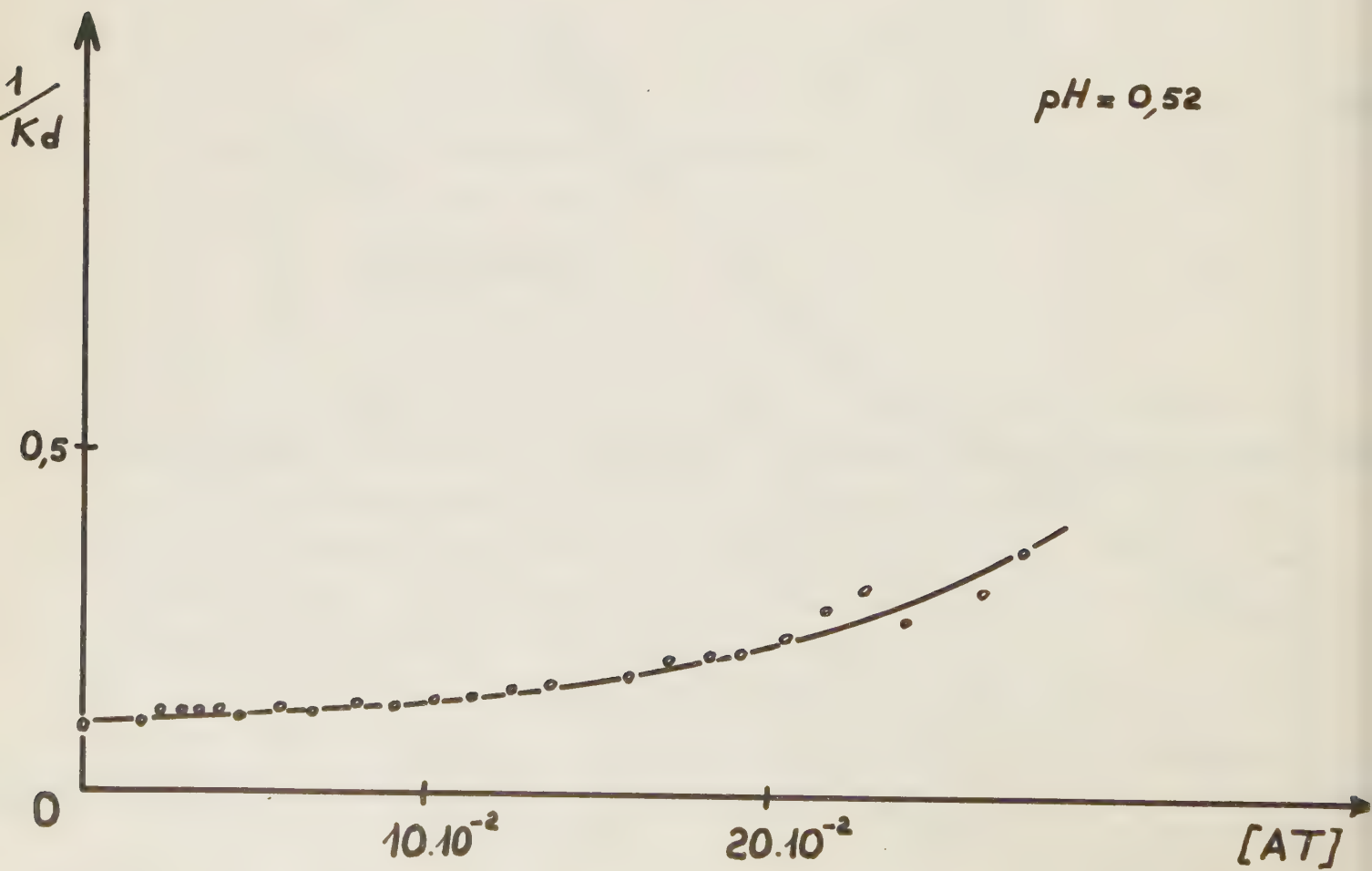


Figure 9



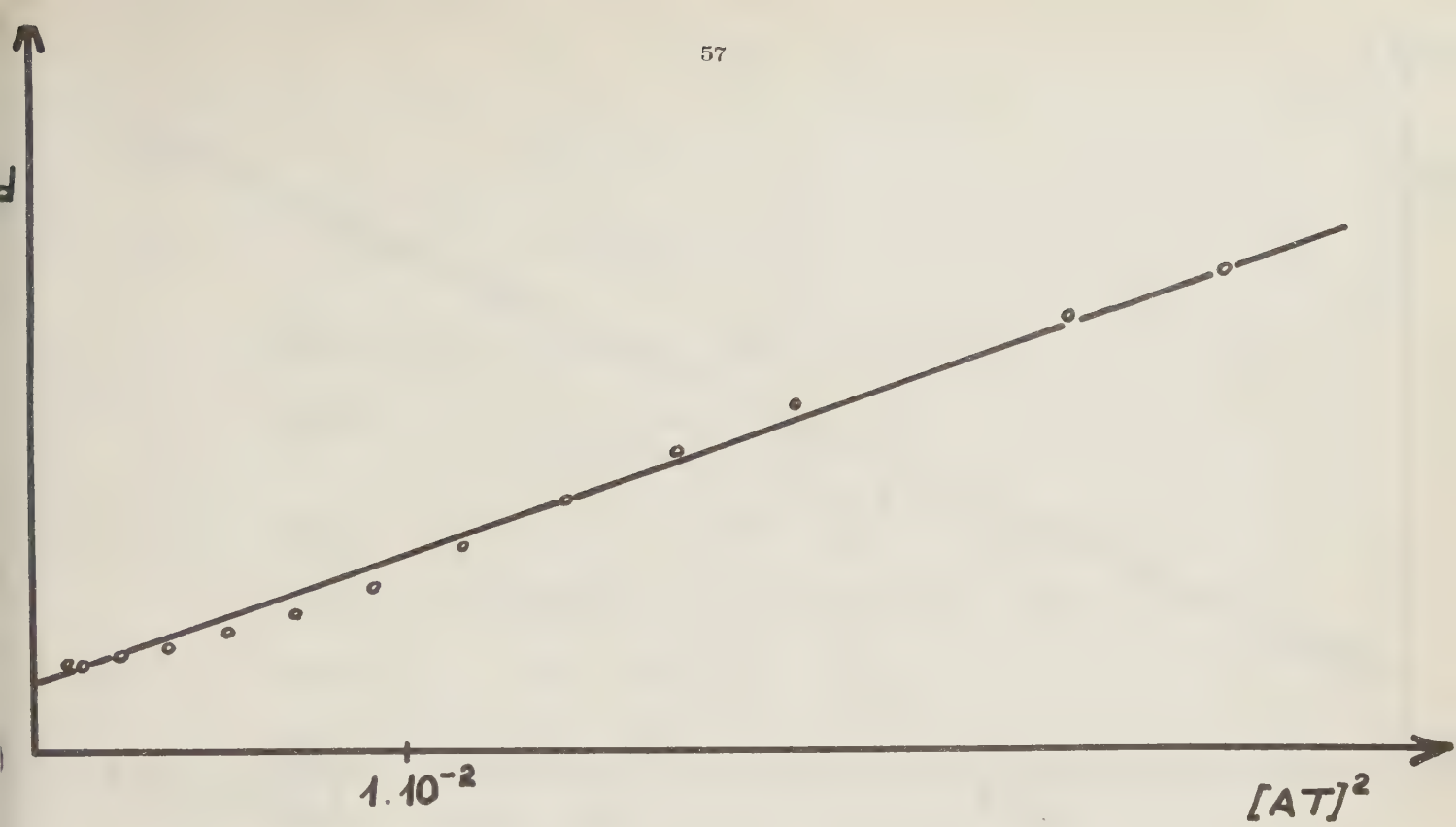
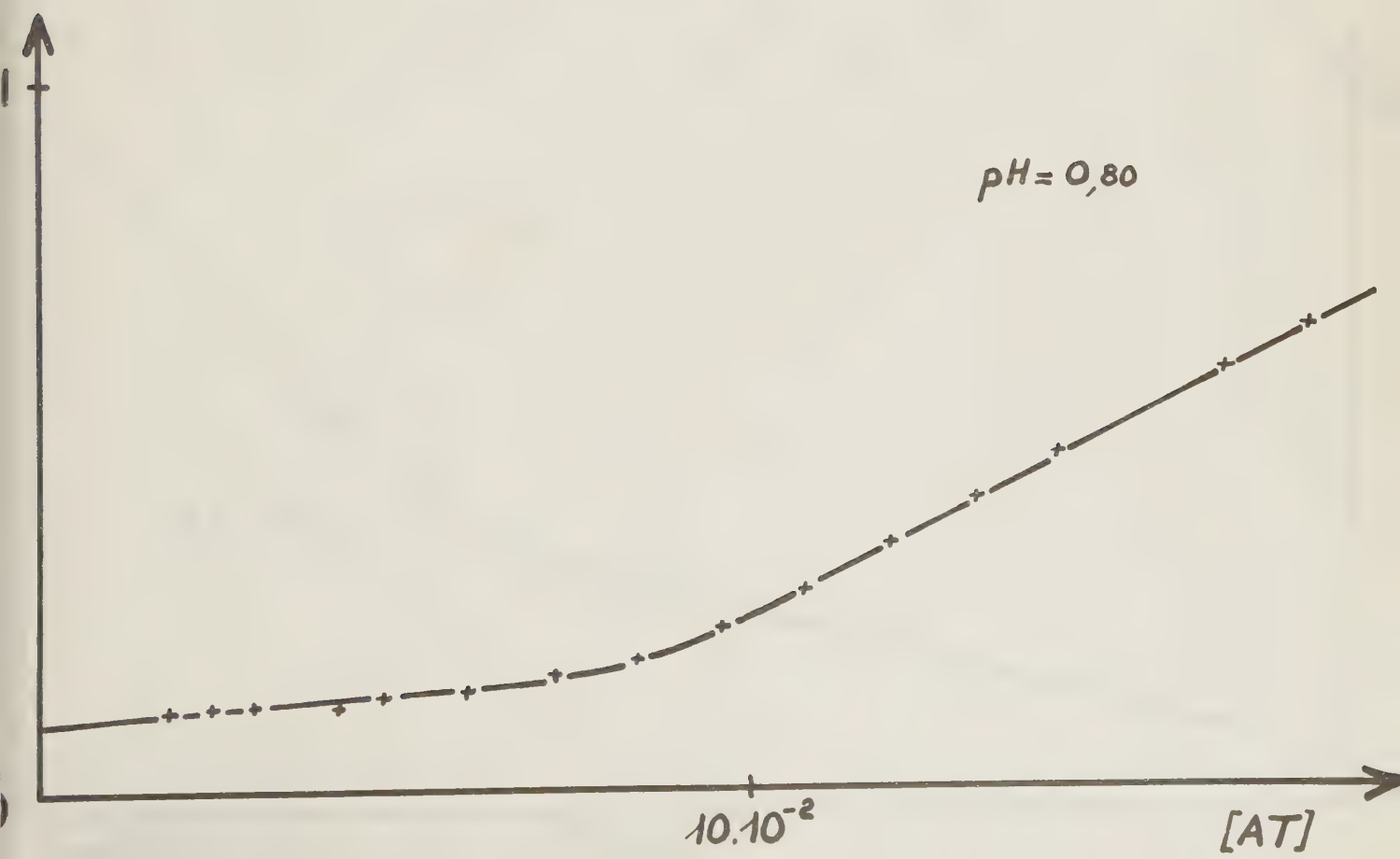


Figure 10



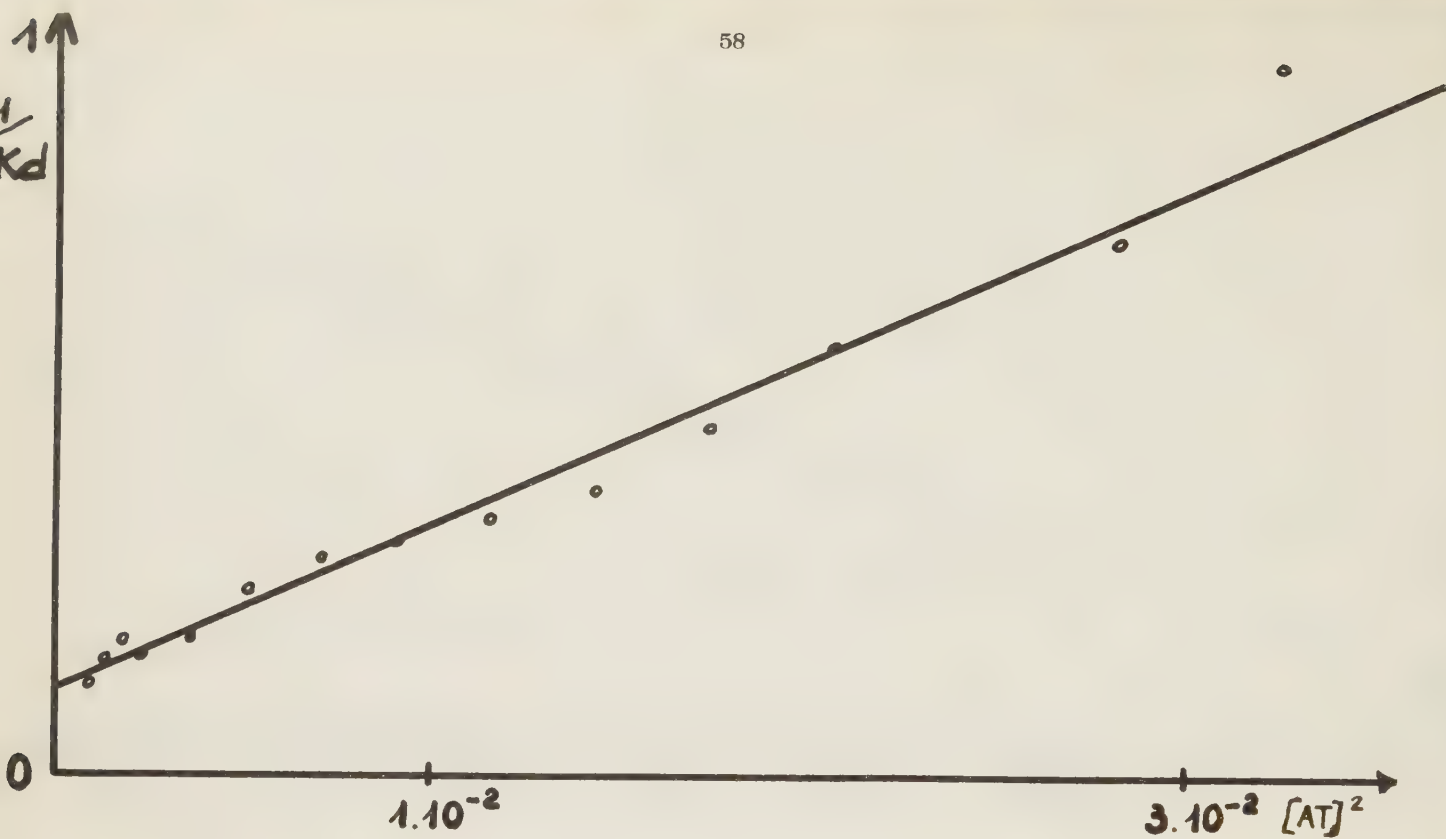
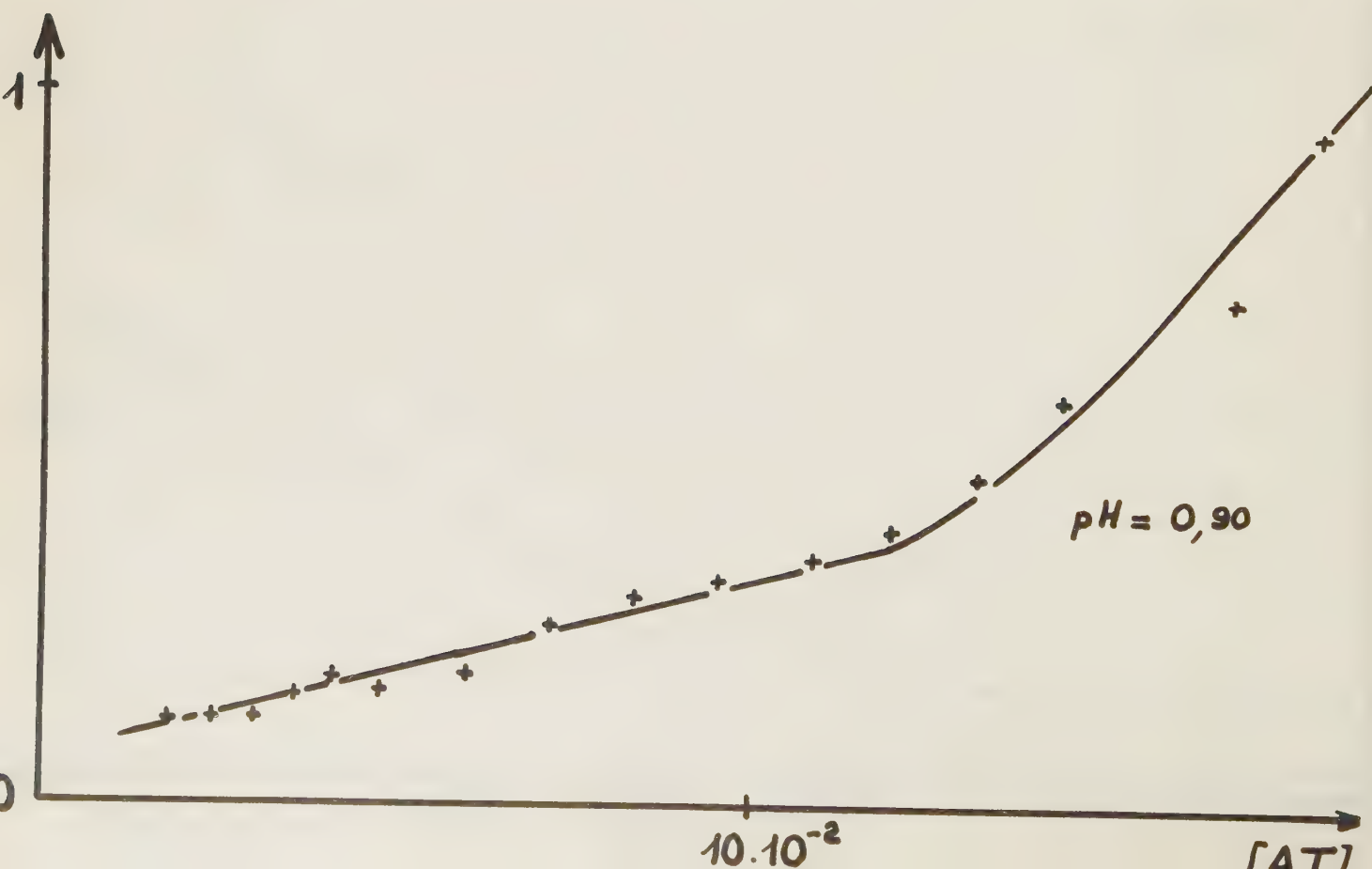


Figure 11



BIBLIOGRAPHIE

- (1) HENDERSON, ORR, WHITEHEAD. J. (1899), 75, 542.
- (2) ROSENHEIM. Z. anorg. Chem. (1904), 39, 170.
Zn anorg. Chem. (1901), 26, 239.
- (3) DUMANSKI et KNITA. Kolloid Z. (1928), 44, 273.
- (4) HAISSENSKY et YANG JENG TSONG. Analyst. Chim. Acta. (1949), 3422.
- (5) GROSSMANN. Ber. (1906), 38, 711.
- (6) SCHENK. Hel. Chim. Acta. (1936), 19, 639.
- (7) GAGLIOTTI et SARTORI - GAZZ. (1936), 66, 741.
- (8) SOUCHAY et FAUCHERRE Bull. Soc. Chim. (1947), 529.
- (9) MATTOK. J. Chem. Soc. (1954), 989, 97.
- (10) PECSOK. J. of. Amer. Chem. Soc. (1951), 73, 1304.
- (11) STRUBL. Coll. Czechosl. Chem. Commun. (1938) 10, 475.
- ---



II PARTIE

Etude du comportement en solution
aqueuse du complexe titane eau oxygénée en présence
de divers agents complexants.

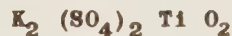
CHAPITRE I

LE COMPLEXE TITANE. EAU-OXYGENEE EN
SOLUTION AQUEUSE

La formation d'un ion complexe coloré, par addition d'eau oxygénée à une solution acide de titane, a été étudiée par divers auteurs. SCHOENN (1) semble être le premier à avoir étudié ces solutions. Parmi les nombreux travaux parus, nous citerons en particulier ceux dans lesquels on a tenté de déterminer la constante de formation de ce complexe. Ainsi, ME. RUMPF (2) donne comme valeur $1,12 \cdot 10^{-4}$, BENDIG et HIRCHMULLER (3) $1 \cdot 10^{-4}$, SCHAEPPI et WD. TREAWELL (4) $0,892 \cdot 10^{-5}$, GARRIGUES (5) $1,29 \cdot 10^{-4}$, alors que GASTINGER (6) obtient $0,54 \cdot 10^{-4}$, et JAHR (7), $0,54 \cdot 10^{-4}$. Dans l'ensemble, ces résultats ne sont pas très différents les uns des autres, les écarts pouvant s'expliquer par des différences de force ionique par exemple.

Si l'accord paraît réalisé, entre les divers auteurs, sur la valeur de la constante de formation de ce complexe, il n'en est pas de même en ce qui concerne sa structure et sa formule.

Certains auteurs ont vu, dans cette action de l'eau oxygénée, une véritable oxydation conduisant à un peroxyde de formule $Ti O_3$ (8) (9). L'isolement de l'acide pertinent correspondant a été tenté (10), ainsi que celui des persels correspondant (11) (12). SCHWARZ et SEXAUER (13) ont étudié le produit obtenu par hydrolyse du sulfate double de peroxyde de titane et de potassium :



SCHWARZ (13) (14) propose ensuite les formules :



pour ce peroxyde.

Par contre BILLY (15) aurait isolé un hydrate de peroxyde répondant à la formule $2 Ti_2 O_5, 1,5 H_2 O$.

En solution aqueuse, SCHWARZ et HEINRICH (14), en utilisant les tests de RIESENFELD, montrent que le titane conduit à des persels vrais contenant un groupement $-O-O-$ lié à l'atome de titane et possédant des propriétés différentes de l'eau oxygénée.

M.E. RUMPF propose pour formule $Ti(OH)_5(OOH)$ tandis que GASTINGER écrit simplement la constante de formation :

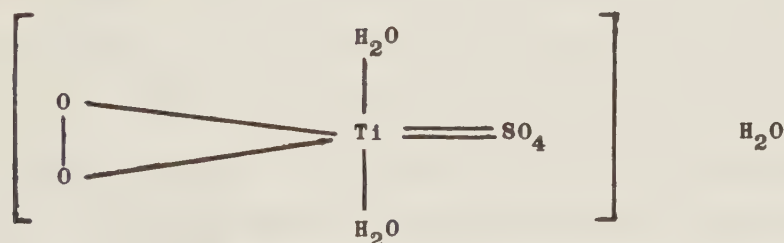
$$K = \frac{[Ti\ O^{2+}][H_2O_2]}{[Ti\ O^{2+}\ H_2O_2]}$$

Il faut remarquer que, en général, les divers auteurs cités jusqu'ici opèrent indifféremment en milieu chlorhydrique, sulfurique ou perchlorique. Or nous avons vu que, en milieu sulfurique tout au moins, intervient une complexion non négligeable du titane en l'absence d'eau oxygénée.

D'autre part, SCHAEPPPI et TREADWELL attribuent la coloration des solutions en présence d'eau oxygénée à des substances de formule $Ti\ O_2SO_4$ ou $O_2\ Ti(SO_4)_2^{2-}$ et fait intervenir l'anion de l'électrolyte support dans le complexe formé. Certains comme BABKO et VOLKOVA (16), pensent au contraire à l'existence d'un ion $Ti\ H_2O_2^{4+}$.

On doit à une école indienne une série de publications sur les solutions de titane en présence d'eau oxygénée et de divers agents complexants. L'une de ces publications (17) (18) est en particulier consacrée à l'étude des solutions sulfuriques.

Les auteurs, MOHAN et PATEL, pensent avoir isolé un composé auquel ils attribuent la formule :



Ceci pourrait confirmer une remarque de GASTINGER : en milieu sulfurique la complexe $Ti-H_2O_2$ ne migre pas vers la cathode comme le suggéreraient les résultats de BABKO et VOLKOVA.

Il semble donc qu'une étude en milieu perchlorique soit nécessaire pour examiner à quel type de complexe on a affaire et déterminer la valeur de la constante de la réaction entre les ions titane libres et l'eau oxygénée.

Par ailleurs, MOHAN et PATEL appuient la structure triangulaire de la liaison O_2Ti , sur le test de RIESENFELD déjà cité. Nous ne pensons pas cependant que ce test permette de choisir entre une liaison du type $H\ OO-Ti$ et celle proposée par les auteurs. Cette dernière entraîne d'ailleurs une tension telle qu'elle nous paraît peu probable, au moins sous cette forme.

Enfin il nous faut indiquer que le complexe titane eau oxygénée ne suit la

loi de Beer en milieu sulfurique que pour des concentrations relativement faibles en titane. Ces écarts à la loi de Beer sont expliqués par la formation d'ions polymères par REEVES et JONASSEN (19).

Nous allons tout d'abord, en utilisant un procédé analogue à celui de GASTINGER, déterminer la constante de formation du complexe titane eau oxygénée en milieu perchlorique très acide. Puis nous essayerons d'expliquer l'évolution de ce complexe lorsque l'on passe progressivement à des pH plus élevés.

a) DETERMINATION DE LA CONSTANCE DE FORMATION.

Les résultats sont représentés par des graphiques analogues à celui de la figure 12 dans lesquels l'absorption D est portée en fonction du rapport des concentrations $[H_2O_2] / [Ti]$. Dans ces conditions, les tangentes aux deux extrémités des courbes se coupent en un point dont l'abscisse fournit le rapport molaire du complexe.

Considérons d'autre part l'expression de la constante d'équilibre :

$$K = \frac{[\sum [Ti] - C][H_2O_2 - C]}{C}$$

dans laquelle :

$\sum [Ti]$ représente la concentration totale en titane

$[H_2O_2]$ représente la concentration totale en eau oxygénée

et C représente la concentration du complexe.

Si C est supérieur à $\sum [Ti] - C$ et $[H_2O_2] - C$, ce qui est le cas ici, on aura une précision acceptable sur K si l'un ou l'autre des termes $\sum [Ti] - C$ et $[H_2O_2] - C$ n'est pas trop petit, sinon l'erreur relative sur ce terme est importante. Il en résulte que les conditions optima pour la détermination de K sont réunies, lorsque l'on fait le calcul lorsque $[H_2O] - C = \sum [Ti] - C$, c'est à dire $[H_2O_2] / \sum [Ti] = 1$.

Dans ces conditions, si le complexe suit la loi de Beer, on a les relations évidentes :

$$C = K \lambda^D \quad \text{et} \quad \sum [Ti] = K \lambda^{D_M}$$

D_M étant la valeur maxima de l'absorption c'est à dire l'ordonnée de la tangente horizontale tracée sur la figure.

Lorsque $[H_2O_2] / \sum [Ti] = 1$ l'expression de K devient :

$$K = \frac{[\sum [Ti] - C]^2}{C} = K \lambda \frac{(D_M - D)^2}{D} \quad K = \frac{\sum [Ti]}{D_M} \frac{(D_M - D)^2}{D}$$

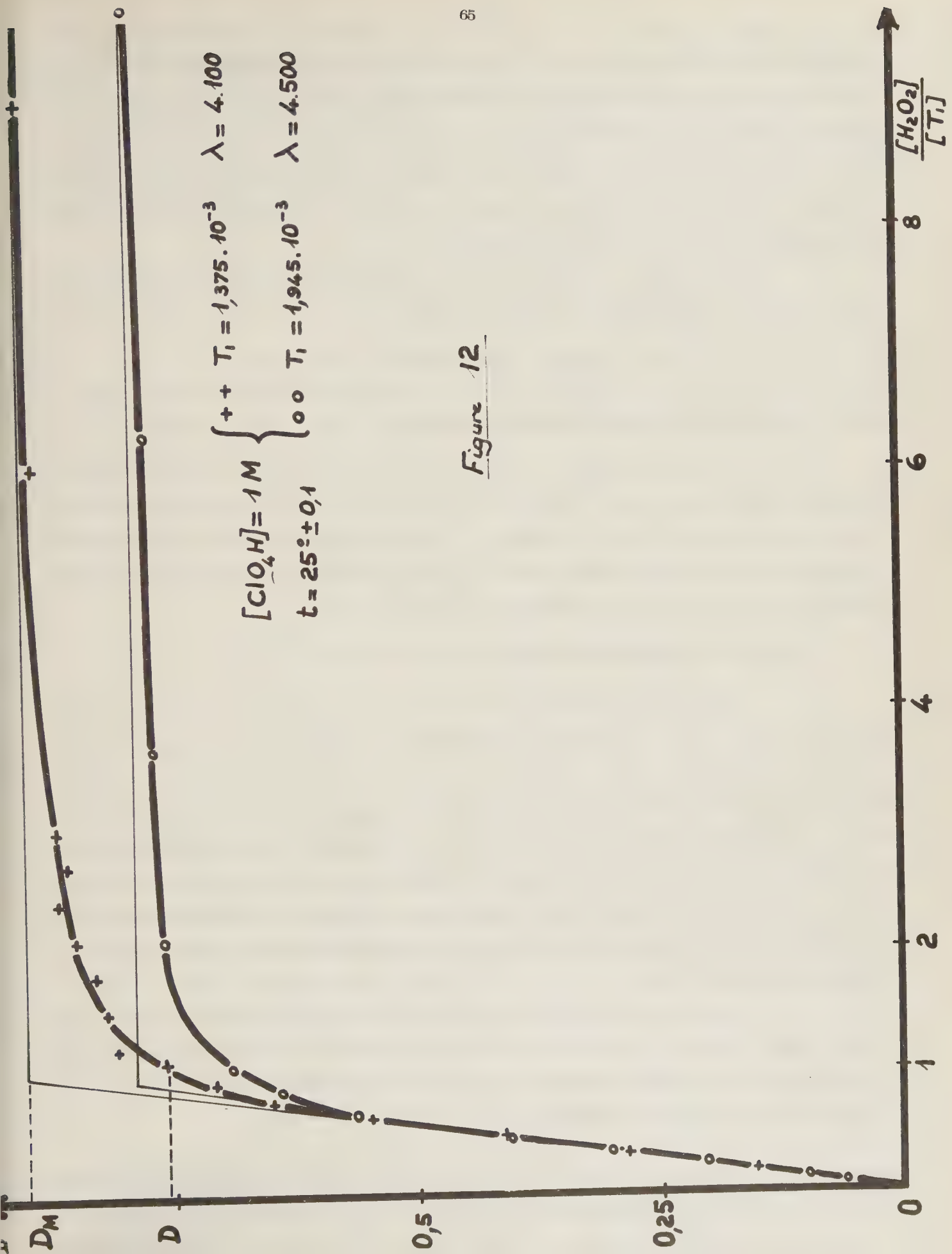


Figure 12

Les deux courbes représentées sur la figure 12 ont été obtenues pour des concentrations différentes et titane et pour une absorption mesurée à des longueurs d'ondes différentes. L'une $\lambda = 4100 \text{ \AA}$, donne pour K la valeur $4,26 \cdot 10^{-5}$, tandis que la seconde, $\lambda = 4500 \text{ \AA}$, nous fournit la valeur $K = 4,34 \cdot 10^{-5}$. L'écart est inférieur à la précision que l'on peut espérer dans le tracé des courbes. Il ne dépasse pas l'écart moyen observé pour une série de mesures effectuées, avec des concentrations en titane variables, à la longueur d'onde de $4100 \text{ \AA}$ qui correspond au maximum de la courbe d'absorption.

Nous adopterons, comme valeur de la constante de formation de ce complexe, dans les conditions expérimentales utilisées, la valeur :

$$K = (4,30 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$$

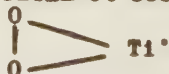
b) DETERMINATION DE LA FORMULE DU COMPLEXE.

De nombreux auteurs ont déjà remarqué que la valeur de la constante K ne dépend pratiquement pas du pH à condition que l'on reste, toutefois, en milieu nettement acide ($\text{pH} < 1,4$ environ). Dans ce domaine, en l'absence d'agent complexant, le titane existe principalement, en solution aqueuse, sous la forme d'ions $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$. Il semble donc logique d'admettre, comme réaction de formation, la réaction :



Nous ne préjugerons pas, pour l'instant, de la façon dont l'ion titane est lié au groupement O O H. Nous remarquerons cependant que, lorsque l'on fait croître le pH, la courbe d'absorption se déplace vers les courtes longueurs d'ondes. On peut ainsi obtenir des solutions nettement basiques, ne présentant une absorption que dans l'ultraviolet. Le maximum d'absorption est alors situé vers $3050 \text{ \AA}$ et cette courbe est identique à celle que l'on observe pour les solutions de titane en l'absence d'agent complexant ; elle n'est donc plus caractéristique du complexe "Titane - eau oxygénée". L'absence de précipitation du titane prouve bien qu'il y a toujours complexion par l'eau oxygénée même après disparition de la coloration caractéristique.

Il semble donc bien qu'il faille chercher une autre cause à cette coloration que la simple liaison $\text{Ti} - \text{O O H}$, ce qui, d'ailleurs, est en accord avec les conceptions actuelles sur l'absorption de la lumière. PATEL et ses collaborateurs ont cru la trouver en proposant une structure triangulaire :



Nous ne pensons pas qu'il soit nécessaire de faire intervenir une structure dans laquelle doivent obligatoirement exister des tensions considérables par suite de la modification des angles de valence. D'ailleurs, ce modèle ne permet pas d'expliquer de façon

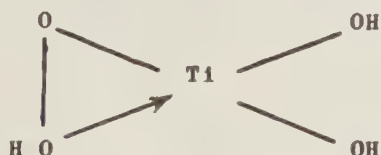
simple le déplacement progressif de la courbe d'absorption, lorsque le pH augmente.

Pour notre part, nous pensons que l'existence d'une liaison semi polaire, entre le doublet libre de l'atome d'oxygène, non-covalentiellement lié à l'atome de titane, et l'atome de titane chargé positivement, permet une interprétation plus nuancée des phénomènes. On peut en effet se rendre compte :

D'une part, de l'existence même de l'absorption dans la partie visible du spectre en milieu acide, l'attraction du doublet libre par l'atome de titane, fortement électropositif malgré l'existence de deux groupements OH, étant alors importante,

d'autre part, du déplacement de la courbe d'absorption vers les courtes longueurs d'ondes, lorsqu'une augmentation de pH entraîne une diminution de la charge positive sur l'atome de titane et même l'apparition de charges négatives, par fixation de groupements hydroxyles.

Entre ces deux formes extrêmes, l'une



responsable de l'absorption dans la partie visible du spectre, l'autre



responsable de l'absorption dans l'ultra violet, peuvent évidemment exister diverses formes intermédiaires dans lesquelles cette liaison semi polaire sera plus ou moins forte. La position de la courbe d'absorption, par rapport à la position en milieu basique prise comme origine, pourrait donc servir à mesurer la force de la liaison semi polaire invoquée.

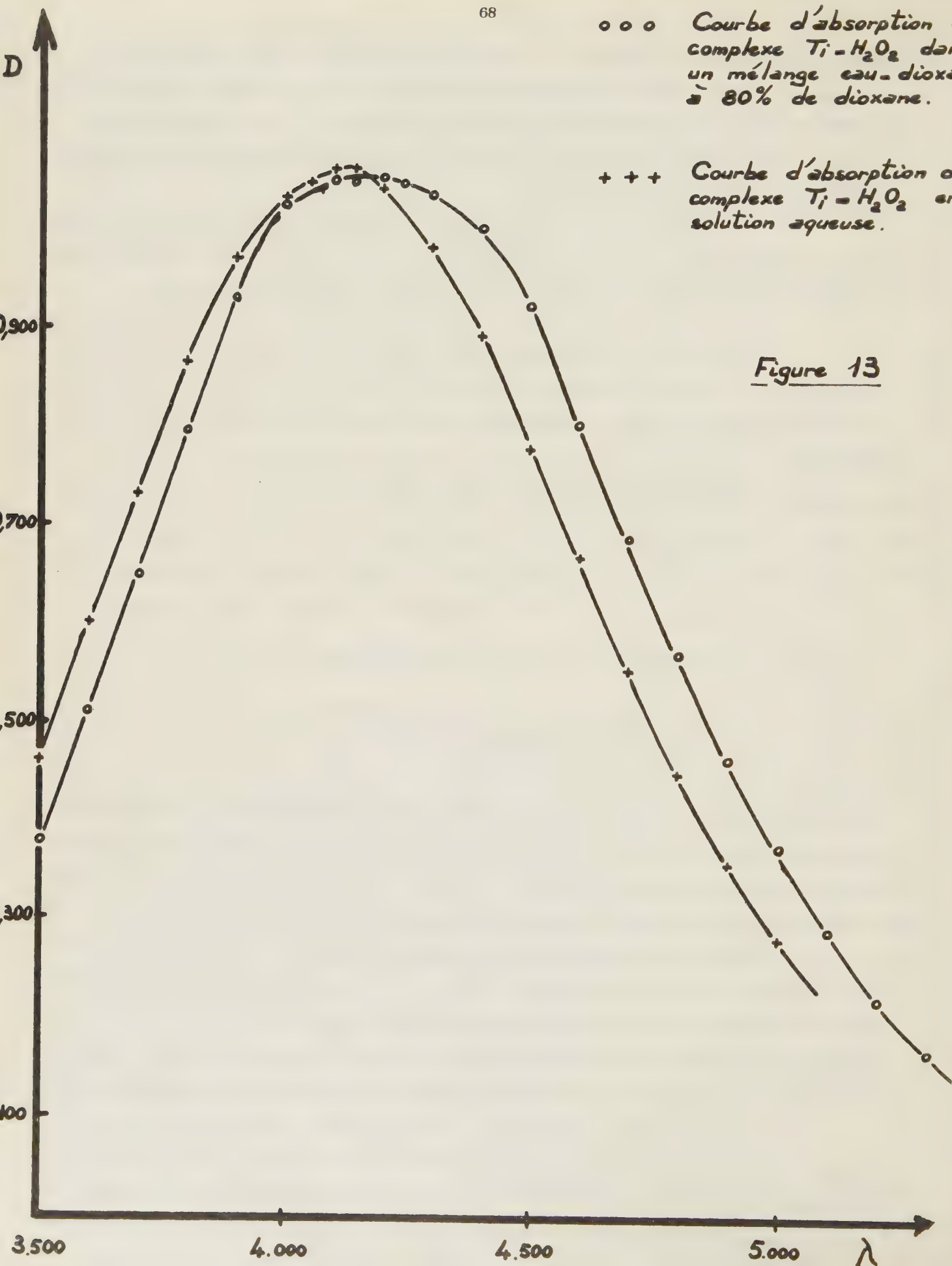
Si cette hypothèse est exacte, une modification de la force de cette liaison doit entraîner un déplacement du spectre d'absorption. Une façon de provoquer cette modification consiste à faire varier la constante diélectrique du milieu. La figure ci après représente deux courbes d'absorption de solutions de même concentration en titane, contenant le même excès d'eau oxygénée; l'une de ces solutions est une solution aqueuse, l'autre contient 80% de dioxane.

Le déplacement observé a bien lieu dans le sens espéré : une diminution de la constante diélectrique ϵ conduit à un accroissement de l'attraction entre le doublet libre et l'atome central et entraîne un déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes. Ce déplacement est évidemment plus facile à observer dans les parties ascen-

ooo Courbe d'absorption du
complexe $Ti-H_2O_2$ dans
un mélange eau-dioxane
à 80% de dioxane.

+++ Courbe d'absorption du
complexe $Ti-H_2O_2$ en
solution aqueuse.

Figure 13



dantes de ces courbes. Pour mieux mettre en évidence la relation entre ce déplacement et la variation de la constante diélectrique ϵ du milieu, nous avons réalisé une série de mesures analogues à celles déjà décrites pour le calcul de la constante de formation du complexe, dans des solutions de constantes diélectriques différentes. En mesurant l'absorption à la longueur d'onde de 4500 Å on obtient une série de courbes analogues à celles de la figure 12, dont la hauteur de palier augmente lorsque la constante diélectrique diminue. Nous avons utilisé des mélanges en proportions variables d'eau et de dioxane dont les constantes diélectriques ont été données par CRITCHFIELD, GIBSON et HALL (20).

CONSTANTE DIELECTRIQUE DES MELANGES EAU DIOXANE

% DIOXANE EN POIDS	Température ° C			
	20	25	30	35
0.00	80.38	78.48	76.72	74.97
10.00	72.02	70.33	68.74	67.10
20.00	63.50	61.86	60.38	58.96
30.00	54.81	53.28	51.91	50.60
40.00	45.96	44.54	43.33	42.24
50.00	36.89	35.85	34.81	33.88
60.00	28.09	27.21	26.45	25.74
70.00	19.73	19.07	18.58	18.07
80.00	12.19	11.86	11.58	11.26
90.00	6.23	6.07	5.96	5.85
95.00	3.99	3.89	3.83	3.76
100.00	2.24	2.21	2.20	2.19

D'après F.E. CRITCHFIELD, J.A. GIBSON, Jr et J. HALL.

J. of Am. Chem. Soc. (1953) 75, 1991.

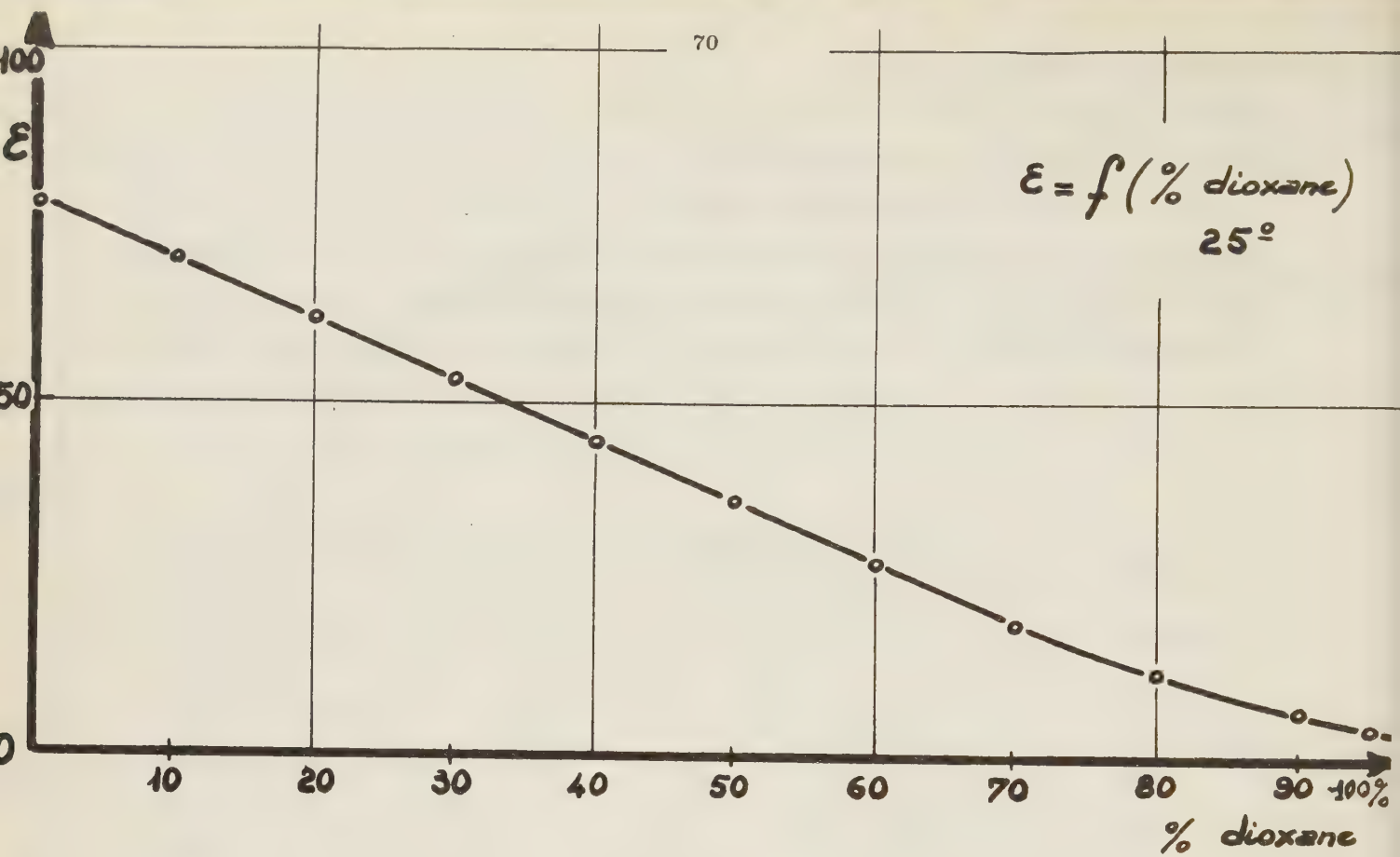
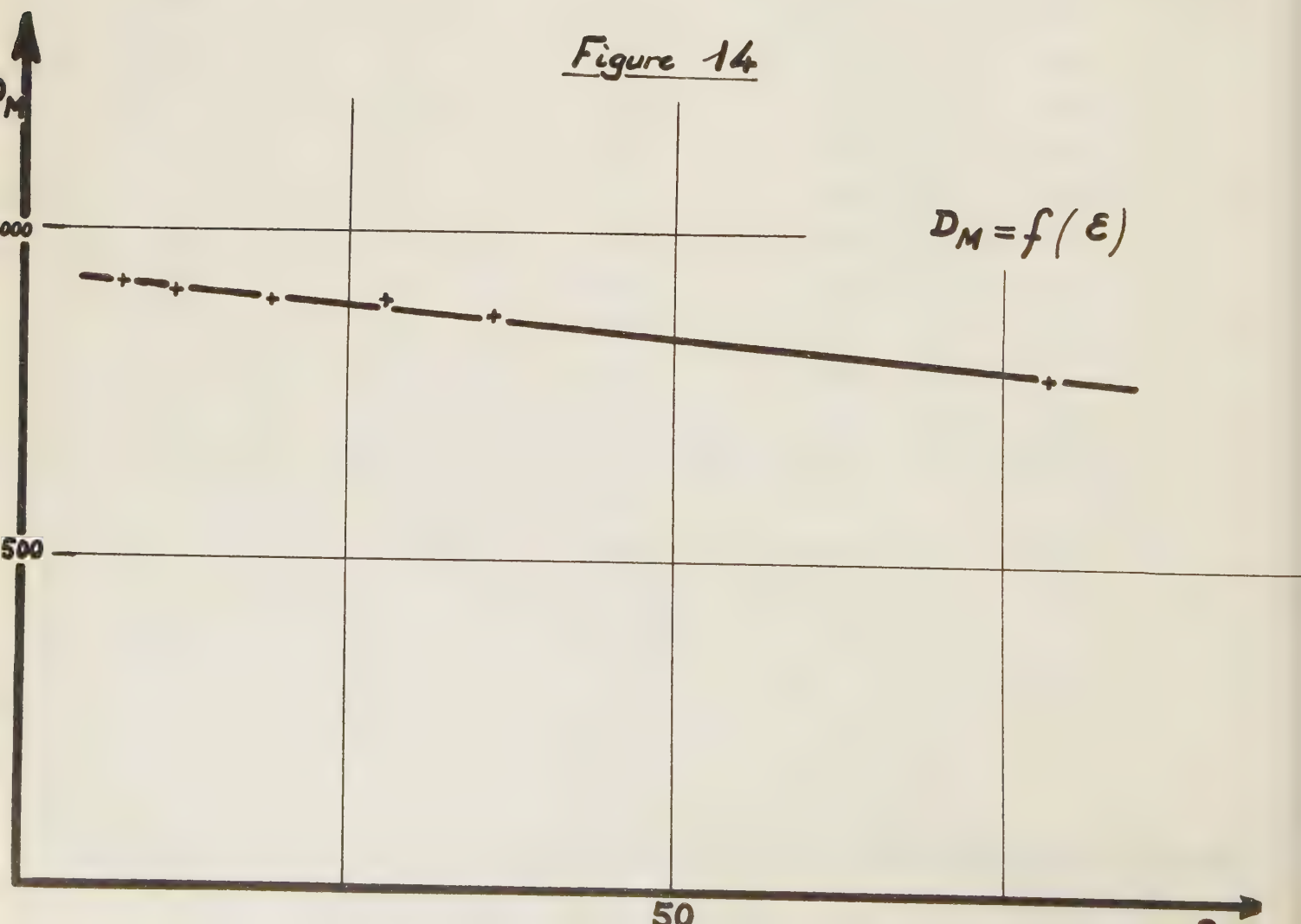


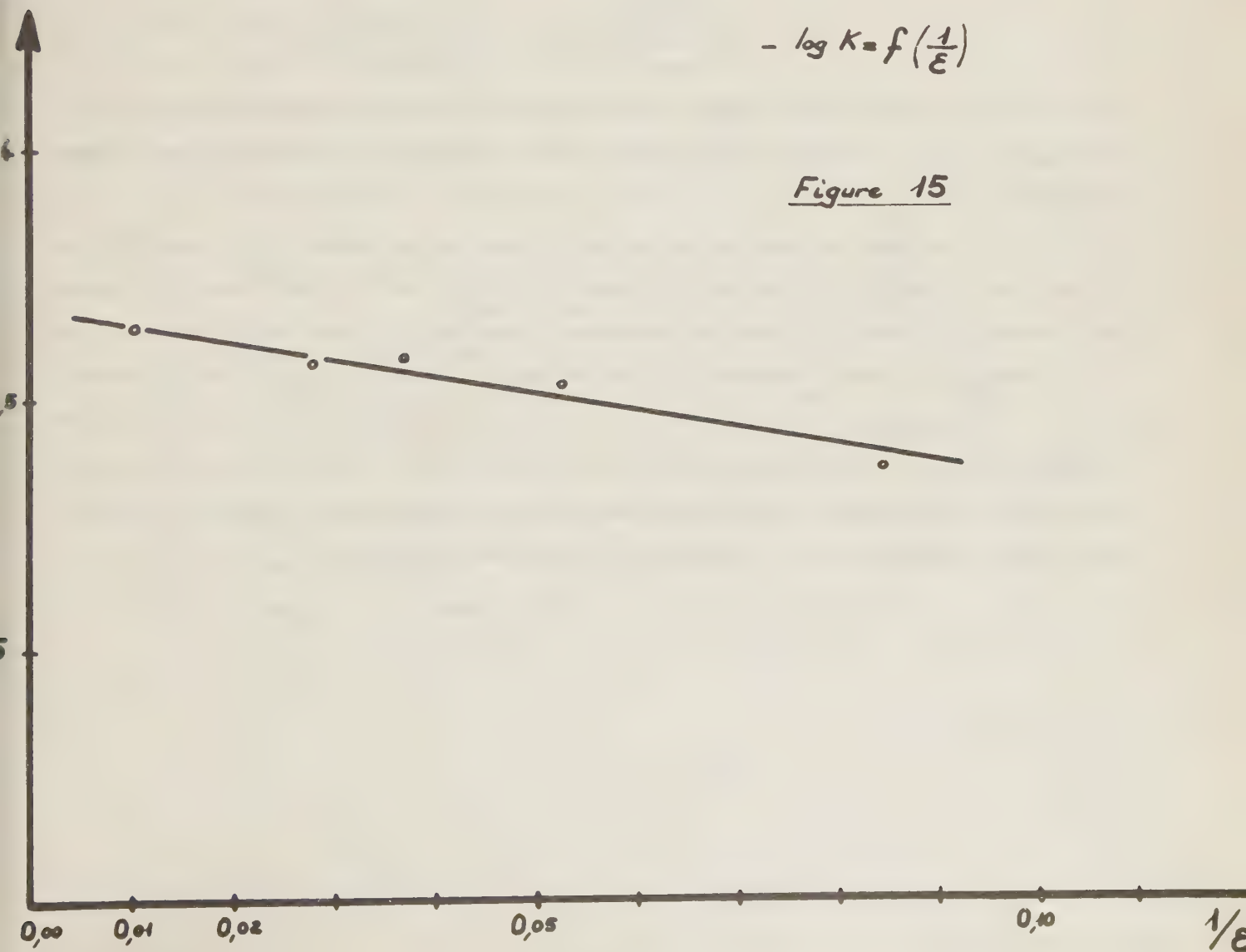
Figure 14



La figure 14 montre que la hauteur du palier varie régulièrement avec ϵ , donc avec l'énergie d'interaction entre les charges invoquées.

Inversement, l'allure continue de ce phénomène semble exclure une variation brusque de la charge de l'atome central, par élimination d'un ou des deux groupements OH. Il semble donc que cette élimination ne se produise que pour des solutions plus riches en dioxane. Il aurait évidemment été intéressant de poursuivre nos expériences dans ce domaine, mais les valeurs de la constante diélectrique deviennent alors si faibles que l'on ne peut plus admettre que les conclusions relatives à la non interaction du titane avec l'acide perchlorique, conclusions établies en solution aqueuse, soient encore valables.

Quoi qu'il en soit, nous avons tenté de contrôler le résultat précédent en portant sur le graphique suivant les valeurs obtenues pour le cologarithme de la constante de formation en fonction de $1/\epsilon$.



On sait que la relation de FUOSS (21)

$$1/K = \frac{4 \pi N a^3 \exp b}{3000}$$

dans laquelle K est la constante de dissociation.

N est le nombre d'Avogadro,

a, la distance entre les centres des deux ions,

$$b = \frac{[Z_1 Z_2] e^2}{\epsilon K T a} \quad \text{relation ne faisant intervenir que des symboles bien connus ou déjà définis,}$$

ou l'équation de BJERRUM qui n'en diffère que par un facteur de faible importance, ont été vérifiées en particulier pour le ferricyanure de Lanthane (22) (23) et le nitrate de tétraisoamyl ammonium (24) mais en général pour des solutions plus diluées que les nôtres. On voit que la relation :

$$- \ln K = \ln \frac{4 \pi N a^3}{3000} + \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{\epsilon K T a}$$

permet de relier simplement les variations de K et de la constante diélectrique. Sur notre graphique, on voit que l'on obtient bien une courbe analogue à celles obtenues par BJERRUM et FUOSS.

La pente de cette courbe, assimilée à une droite, conduit à une valeur de a de l'ordre 12 Å ; cette valeur est manifestement trop élevée puisque les auteurs déjà cités ont trouvée 6,4 Å pour le nitrate de tétraisoamyl ammonium. Cet écart ne nous surprend pas car les théories de FUOSS et BJERRUM n'ont été vérifiées jusqu'à présent qu'en solution diluée.

Cependant, nous pensons que ces quelques remarques montrent qu'il n'y a pas d'objection majeure à l'hypothèse que nous avons proposée. Nous verrons, par la suite, qu'elle permet aussi d'interpréter les courbes d'absorption de complexes dans lesquels à côté d'un autre agent complexant, nous retrouverons un groupement peroxyde.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) SCHOENN, Z. Anal. Chem. (1871) 9, 41 et 330.
- (2) ME RUMPT, Ann. Chim. (1937) 8, 456.
- (3) BENDIG et HIRCHMULLER, Z. anal. Chem. (1941) 120, 385.
- (4) SCHAEPPPI et TREADWELL, Hel. Chim. Acta, (1948) 31, 577.
- (5) GARRIGUES C, Thèse d'ingénieur Docteur (1957).
- (6) GASTINGER, Z. anorg. allgem. Chem. (1954) 275, 331.
- (7) JAHR, Fiat, Review of German Science, Inorg. Chemistry Part III (1948) p 170.
- (8) CLASSEN, Ber (1888) 21, 370 et 1519.
- (9) LEVY, C.R. Acad. Sc. (1889) 108, 294.
- (10) MELIKOFF et PISSARJEWSKY, Ber (1898) 31, 678 et 953.
- (11) FABER P. Z. Anal. Chem. (1907) 46, 277.
- (12) MAZUCUMELLI, Gazz. Chim. Ital. (1907) 37, 545.
- (13) SCHWARZ et SEXAUER, Ber (1927) 60, 500.
- (14) SCHWARZ et HEINRICH, Z. Anorg. Chem. (1927) 166, 190.
- (15) BILLY M. et SANGALLI. I. C.R. (1932) 194, 1126.
- (16) BABKO et VOLKOVA. Zhur. Obschei. Khim. (J. Gen. Chem.) 21, p 1949, (1951)
C.A. 46; p 3445 a.
- (17) MOHAN et PATEL. Proceedings of the Symposium on the chemistry of coordination
compounds, Agra (1959) part II, p 105 - 116.
- (18) MOHAN et PATEL. Nature Vol. 186 N° 4727, p 803 - 804.
- (19) REEVES et JONASSEN. J. of Amer. Chem. Soc. (1954) 76, 5354.
- (20) CRITCHFIELD, J.A. GIBSON. Jr et J. HALL. J. of Amer. Chem. Soc. (1953) 75,
1991.
- (21) FUOSS R.M. J.of Amer. Chem. Soc. (1958) 80, 5059.
- (22) JAMES. J. Chem. Soc. (1950) 1094.
- (23) DUNSMORE H.S et JAMES. J. Chem. Soc. (1951) 2925.
- (24) FUOSS et KRAUSS. J. of Amer. Chem. Soc. (1933) 55, 21 et 1019.

C H A P I T R E II

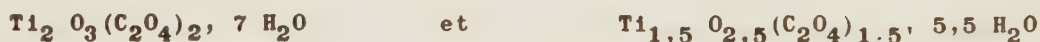
M i s e e n é v i d e n c e d e s c o m p l e x e s
m i x t e s

A - E T U D E C R I T I Q U E D E S D O N N E E S B I B L I O G R A P H I Q U E S .

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, c'est à PATEL et ses collaborateurs que l'on doit les premiers travaux mettant en évidence l'existence d'ions complexes mixtes dans les solutions de titane contenant simultanément de l'eau oxygénée et un agent complexant.

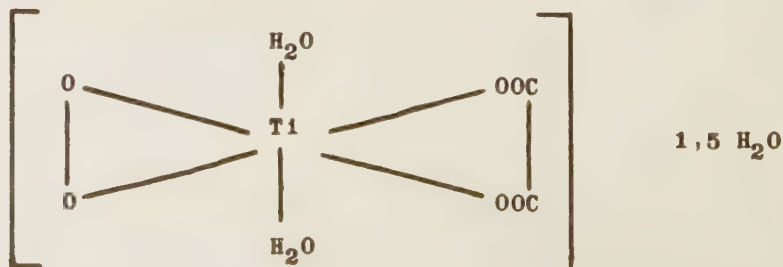
C'est en présence d'acide oxalique que KHARKAR et PATEL (1) ont signalé pour la première fois l'existence d'un tel complexe. Ces auteurs se sont d'ailleurs attachés principalement à préparer ce composé à l'état solide, puis à déterminer sa composition par dosage simultané du titane et des groupements oxalates et peroxydes.

Ils ont ensuite prouvé qu'il s'agissait d'un peroxyde vrai, en utilisant le test de LIEBHAFSKY (2) et en montrant que ce complexe ne cédait pas d'eau oxygénée par évaporation à la température ordinaire. En définitive, ces auteurs pensent avoir préparé à l'état solide, outre le complexe normal $TiO_2 \cdot C_2O_4 \cdot 3,5 H_2O$, deux autres complexes correspondant respectivement aux formules suivantes :

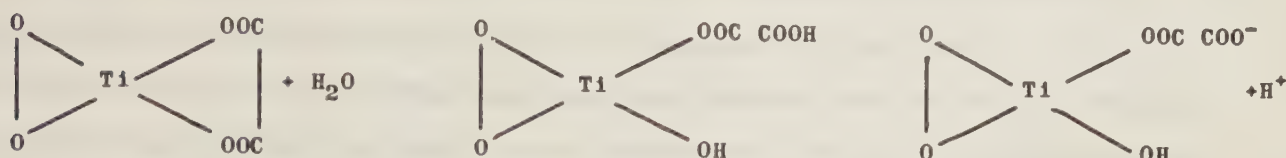


ces espèces étant obtenues lorsque l'on ne maintient pas un excès d'eau oxygénée dans la solution initiale. Ces espèces sont invoquées aussi pour interpréter le vieillissement du peroxyde normal, vieillissement qui se termine par la formation d'un oxalate basique $Ti O C_2O_4 \cdot 3,4 H_2O$. Cependant, nous ne pensons pas que ces auteurs présentent des arguments permettant d'exclure dans ces divers cas la présence d'hydroxyde de titane et d'acide oxalique à côté du complexe normal $Ti O_2 \cdot C_2O_4 \cdot 3,5 H_2O$.

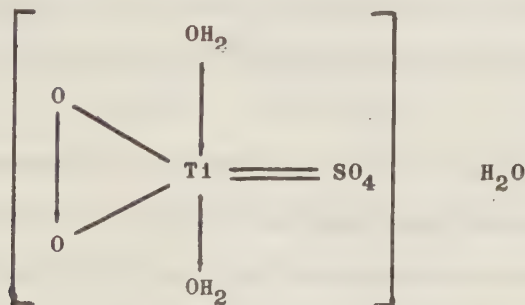
En solution aqueuse, ce dernier complexe, auquel les auteurs attribuent la formule développée,



semble être le seul à intervenir et des mesures potentiométriques permettent de penser que, après interaction avec le solvant, on se trouve en présence des équilibres suivants :



Par la suite, MOHAN et PATEL (3) ont mis en évidence un complexe mixte dans les solutions sulfuriques et lui ont attribué la formule :



et, dans une autre publication, JERE et PATEL (4) ont indiqué l'existence d'un complexe analogue avec l'acide maléique.

Cependant, cette formation de complexe mixte n'est certainement pas une règle générale. C'est ainsi que HERRINGTON et KINGSBURY (5) au cours d'une étude spectrophotométrique ont montré qu'il n'y avait pas de formation d'ion complexe mixte dans les solutions fluorhydriques.

De même, c'est en admettant une polymérisation et non la formation de complexes avec l'acide sulfurique que REEVES et JONASSEN (6) expliquent le fait que les solutions concentrées ($1 \cdot 10^{-3}$) de titane, dans l'acide sulfurique en excès, ne suivent plus la loi de Beer. Enfin RICHARDSON (7) a récemment repris l'étude des solutions oxaliques de titane en présence d'eau oxygénée. Par diverses méthodes cet auteur montre que le rapport $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Ti}$, est égal à 1 dans le complexe formé. Par contre il admet la réaction de formation :



sans chercher, du moins à ce qu'il nous est apparu à la lecture de cette publication, à vérifier que le nombre de groupements C_2O_4 liés à l'atome central restait inchangé.

Il nous a donc paru intéressant de revenir sur l'étude de ces solutions et de tenter, d'autre part, de mettre en évidence de tels complexes mixtes en présence d'autres agents complexants.

B - LES METHODES UTILISEES.

a) METHODE POLAROGRAPHIQUE.

L'addition d'eau oxygénée à une solution du complexe "titane acide oxalique", provoque l'apparition d'une deuxième vague polarographique. Celle-ci se trouve placée du côté des potentiels plus négatifs par rapport à la vague caractéristique du complexe. Malheureusement, cette apparition entraîne une déformation de la vague initiale et l'on ne peut qu'en constater qualitativement la diminution de hauteur lorsque la hauteur de la première augmente (c'est à dire lors de l'accroissement de la concentration en eau oxygénée). Mais il n'est pas possible d'entreprendre une étude quantitative sérieuse avec des paliers polarographiques aussi mal définis.

Cependant, on peut constater que la hauteur de cette nouvelle vague, lorsque l'on introduit un excès d'eau oxygénée, tend à être sensiblement égale au double de celle que l'on obtient, dans les mêmes conditions, en l'absence d'eau oxygénée. Si ces coefficients de diffusion respectifs du complexe Ti acide oxalique et du complexe mixte sont voisins l'un de l'autre, et cette hypothèse paraît plausible, on peut en conclure que la réduction à l'électrode fait maintenant intervenir 2 électrons au lieu d'un seul. Il ne paraît pas raisonnable d'envisager la formation d'un ion titane pentavalent car l'énergie nécessaire pour arracher un électron supplémentaire à Ti_{IV} est de 12300 électron volt.

Donc, l'explication la plus vraisemblable consiste à admettre la réduction,



A^{-n} désignant la base conjuguée de l'agent complexant A H_n

Nous avons alors tenté d'utiliser l'électrode de mercure à goutte immobile préconisée par SHAIN et son école (8), mais ce procédé ne nous a pas conduit à des résultats facilement reproductibles et nous avons dû y renoncer. Des résultats analogues ont été notamment obtenus en présence d'acide tartrique et d'acide éthylènediaminetétraacétique. En aucun cas la reproductibilité n'en a été jugée suffisante. Nous pensons que cet échec n'est pas dû à un phénomène d'origine chimique, mais plutôt à une cause physique : modification de la taille des gouttes de mercure et perturbations du processus de diffusion par des phénomènes vibratoires accidentels.

b) METHODE CONDUCTIMETRIQUE.

Nous avons vu que cette méthode est difficilement utilisable en l'absence

d'eau oxygénée. Par contre, il est facile de dissoudre un gel de titane dans une solution neutre contenant un excès d'eau oxygénée, puis d'amener cette solution au pH désiré par la quantité d'acide perchlorique juste nécessaire. Il suffit ensuite d'ajouter progressivement une solution d'agent complexant de titre connu et de même pH, et de suivre les variations de conductivité. D'une façon générale, la courbe obtenue ne présente pas de cassure nette ; ce n'est que le point d'intersection des tangentes aux extrémités de cette courbe qui sera susceptible de nous fournir la composition du complexe formé. Cette méthode, employée seule, ne saurait donc, pensons nous, nous apporter des conclusions définitives. Cependant, elle nous permet de retrouver par un autre procédé les résultats obtenus par spectrophotométrie. Etant donné l'incertitude résultant des deux publications déjà citées dans le cas de l'acide oxalique, cette confirmation nous paraît intéressante.

Cette méthode n'a pu être utilisée avec l'acide éthylènediaminetétraacétique en raison de sa très faible solubilité en milieu acide. En milieu moins acide, on peut utiliser le sel dissodique mais les variations de conductivité sont alors trop faibles pour fournir des indications valables.

C) -METHODE SPECTROPHOTOMETRIQUE.

L'addition d'agent complexant à une solution d'acide pertitanique produit une modification du spectre d'absorption analogue à celle que produit une augmentation du pH en l'absence d'agent complexant. La courbe d'absorption se déplace vers la partie UV du spectre. Ce déplacement n'est pas indépendant de l'agent complexant utilisé. Ainsi, en présence d'acide oxalique, le maximum du spectre d'absorption est situé au voisinage de $3900 \text{ \AA}$ (Figure 17) tandis que, en présence d'acide tartrique ou d'acide éthylènediaminetétraacétique, le maximum est voisin de $3700 \text{ \AA}$ (Figures 18 et 19).

Cette distinction mise à part, les résultats obtenus pour ces trois agents complexants sont analogues. Aussi nous allons présenter simultanément pour les trois complexes les diverses propriétés qui vont suivre. Nous illustrerons par un schéma ces propriétés pour l'un quelconque des complexes seulement, afin de ne pas multiplier les schémas inutilement.

Ainsi nous avons pu constater que la position du maximum était indépendante de la concentration en eau oxygénée, comme il apparaît sur la figure 18. L'agent complexant était l'acide éthylènediaminetétraacétique. On remarquera que, au delà d'une certaine concentration en eau oxygénée, la valeur du maximum d'absorption décroît. Ce phénomène est particulièrement net dans le cas de cet agent complexant, en raison de sa faible solubilité qui empêche de le mettre en grand excès dans la solution. Nous pensons que ceci est dû à la formation à côté du complexe mixte, du complexe $\begin{matrix} \text{O} \\ | \\ \text{Ti}(\text{OH})_n \end{matrix}$, lorsque l'excès d'eau oxygénée par rapport à l'autre agent complexant est trop élevé.

Dosage conductimétrique d'une
solution de Titane dans l'eau
oxygénée

a/ (pH # 2,8) par une
solution d'acide tartrique

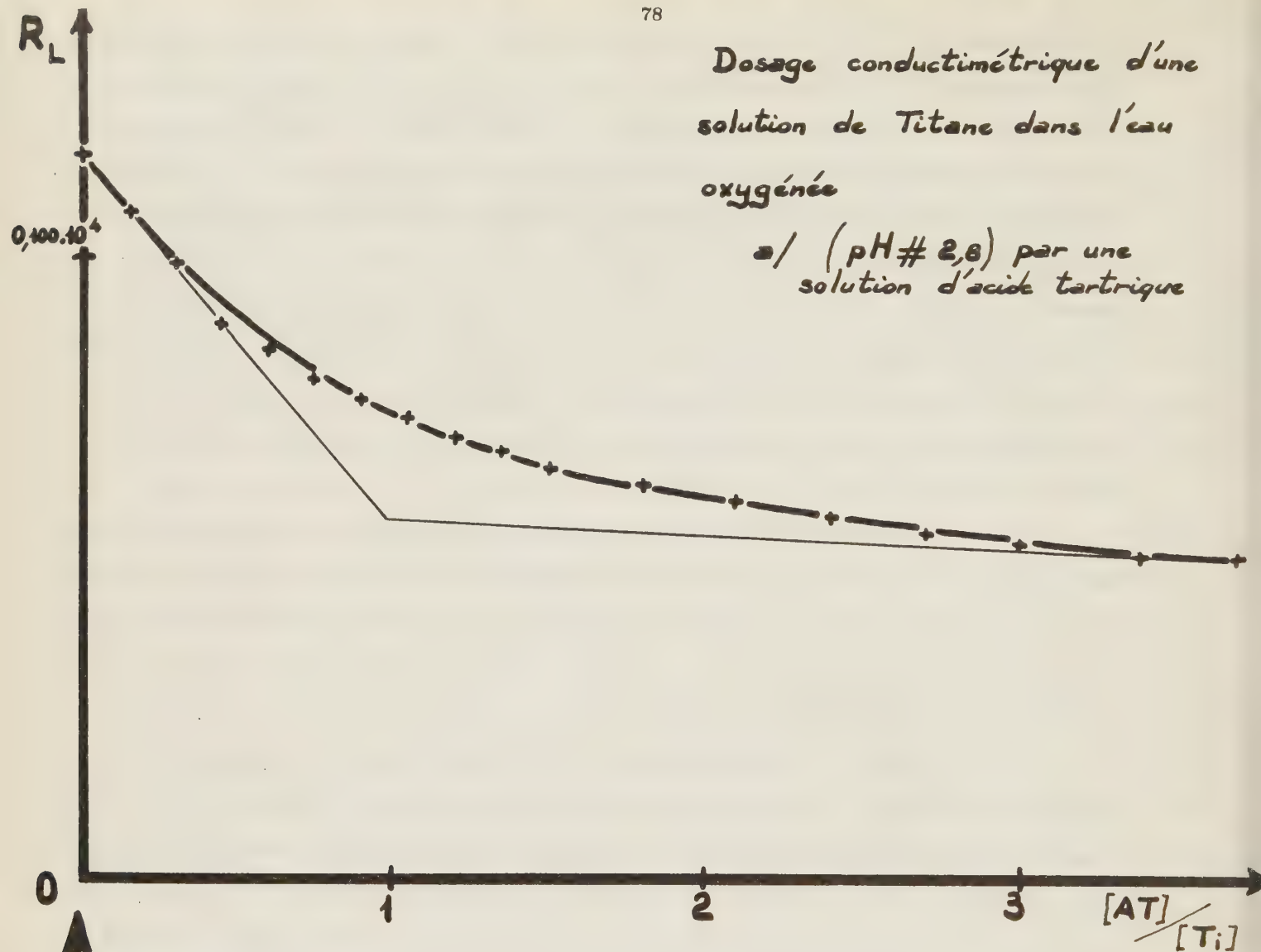
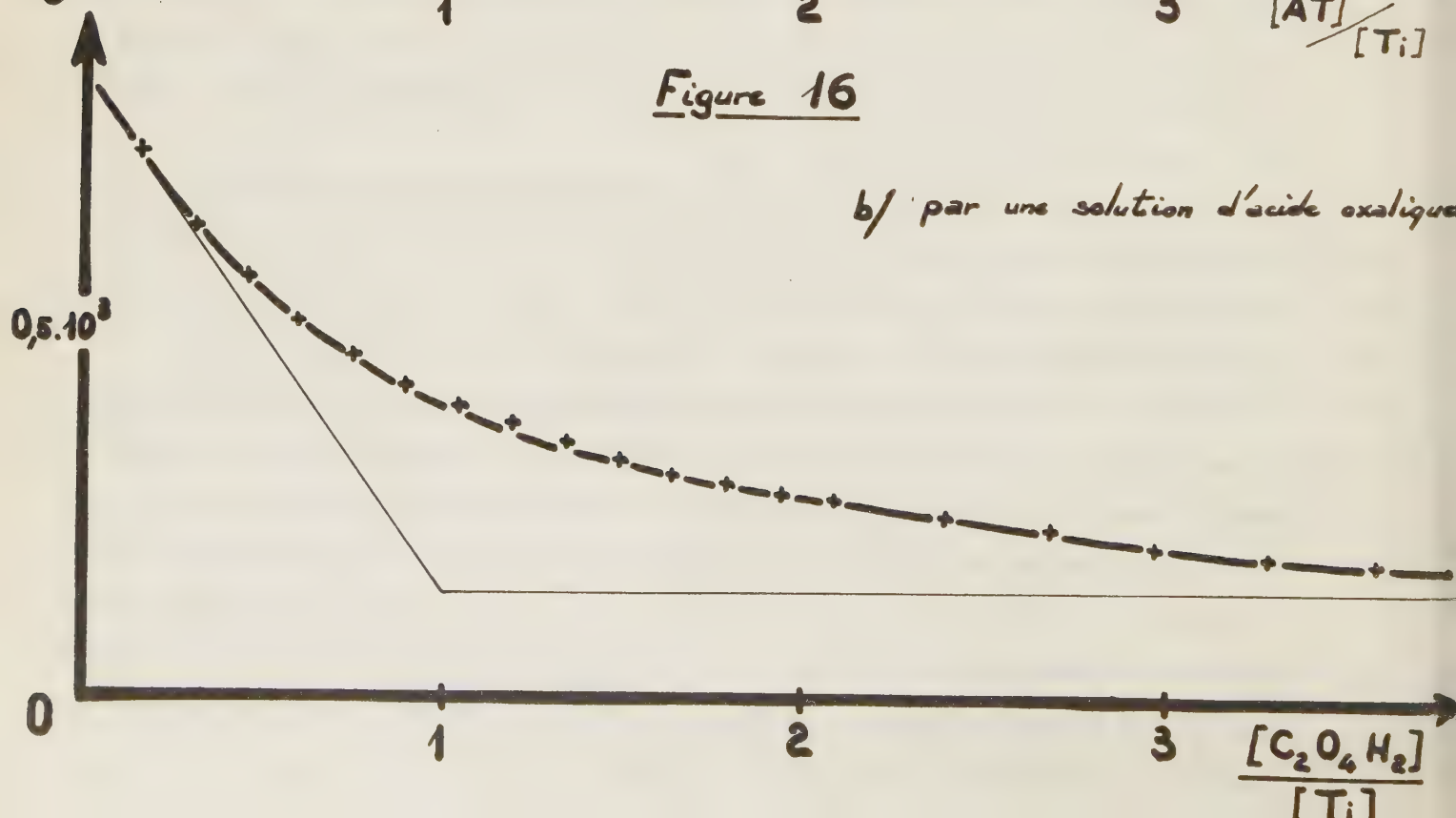


Figure 16

b/ par une solution d'acide oxalique



Courbe d'absorption du
complexe mixte

"titane - eau oxygénée - acide oxalique"

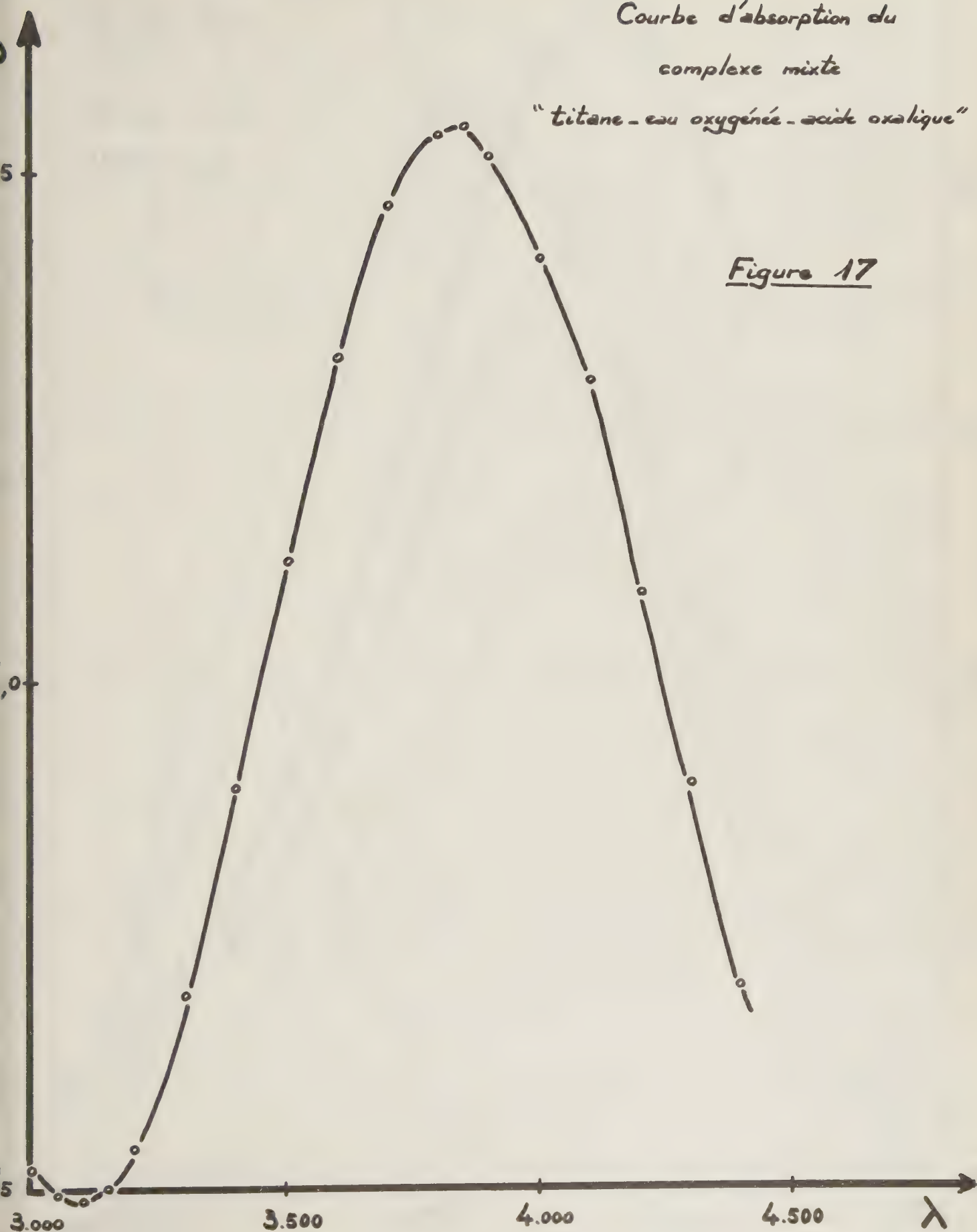
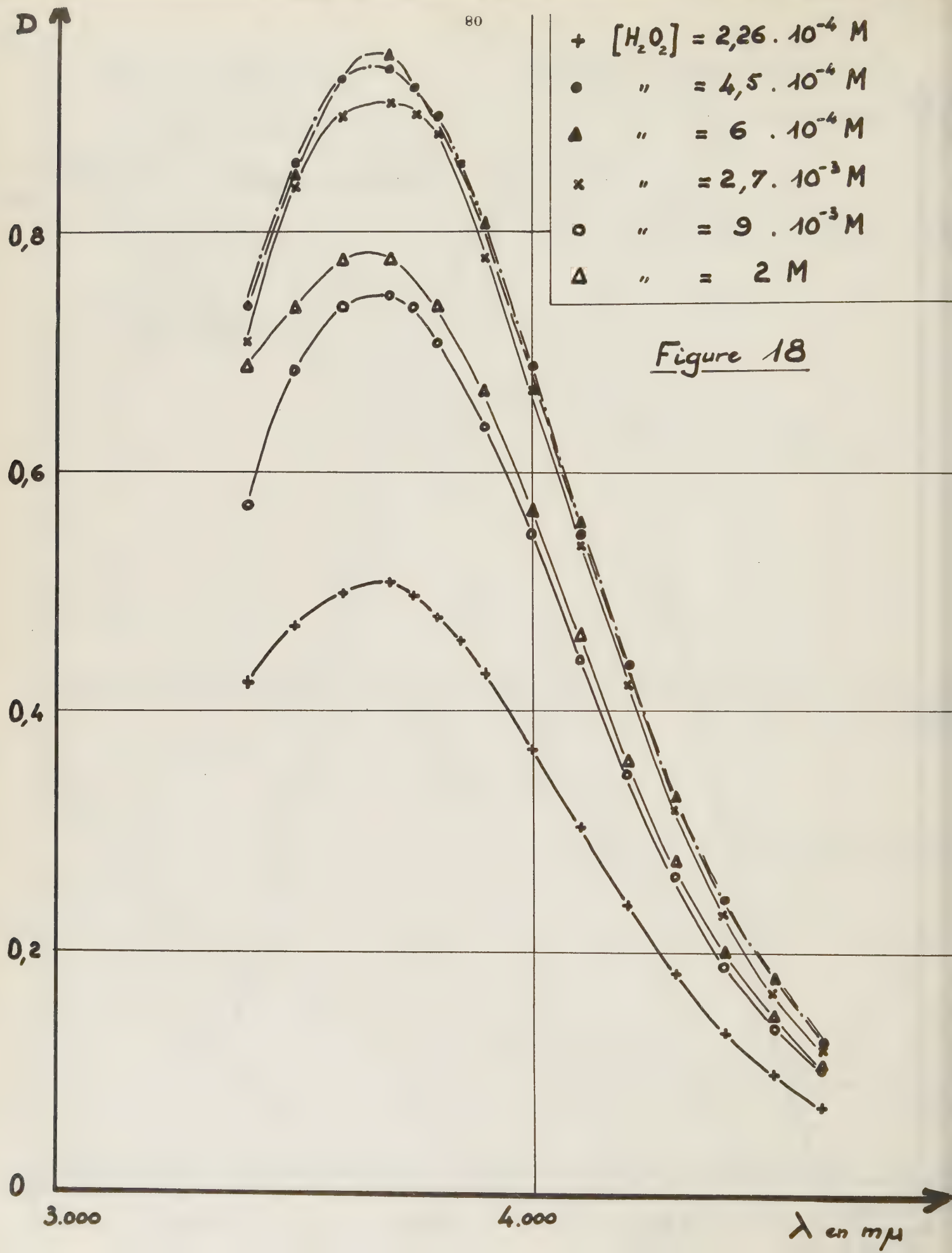
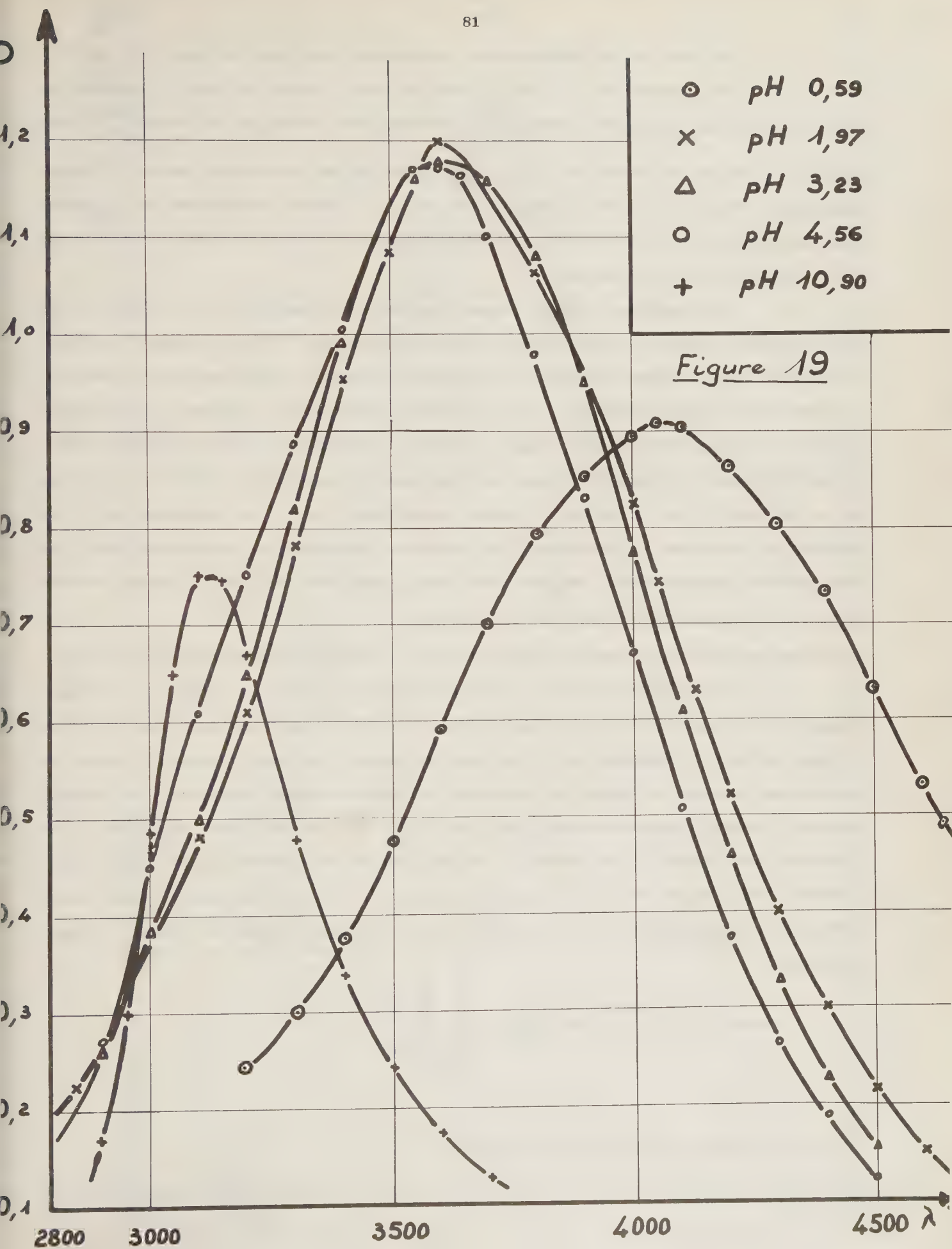


Figure 17





La position du maximum reste indépendante du pH dans un domaine de pH assez vaste ainsi qu'il apparaît sur la figure 19 dans le cas de l'acide tartrique. Evidemment, en milieu très acide, la courbe d'absorption observée n'est autre que celle de  Ti(OH)_2 au même pH, ce qui nous montre qu'il n'y a pas complexation par la molécule neutre de l'agent complexant. Par contre, en milieu basique, on retrouve la bande d'absorption déjà signalée pour les solutions de titane en l'absence d'eau oxygénée et en milieu acide, et en présence d'eau oxygénée en milieu basique.

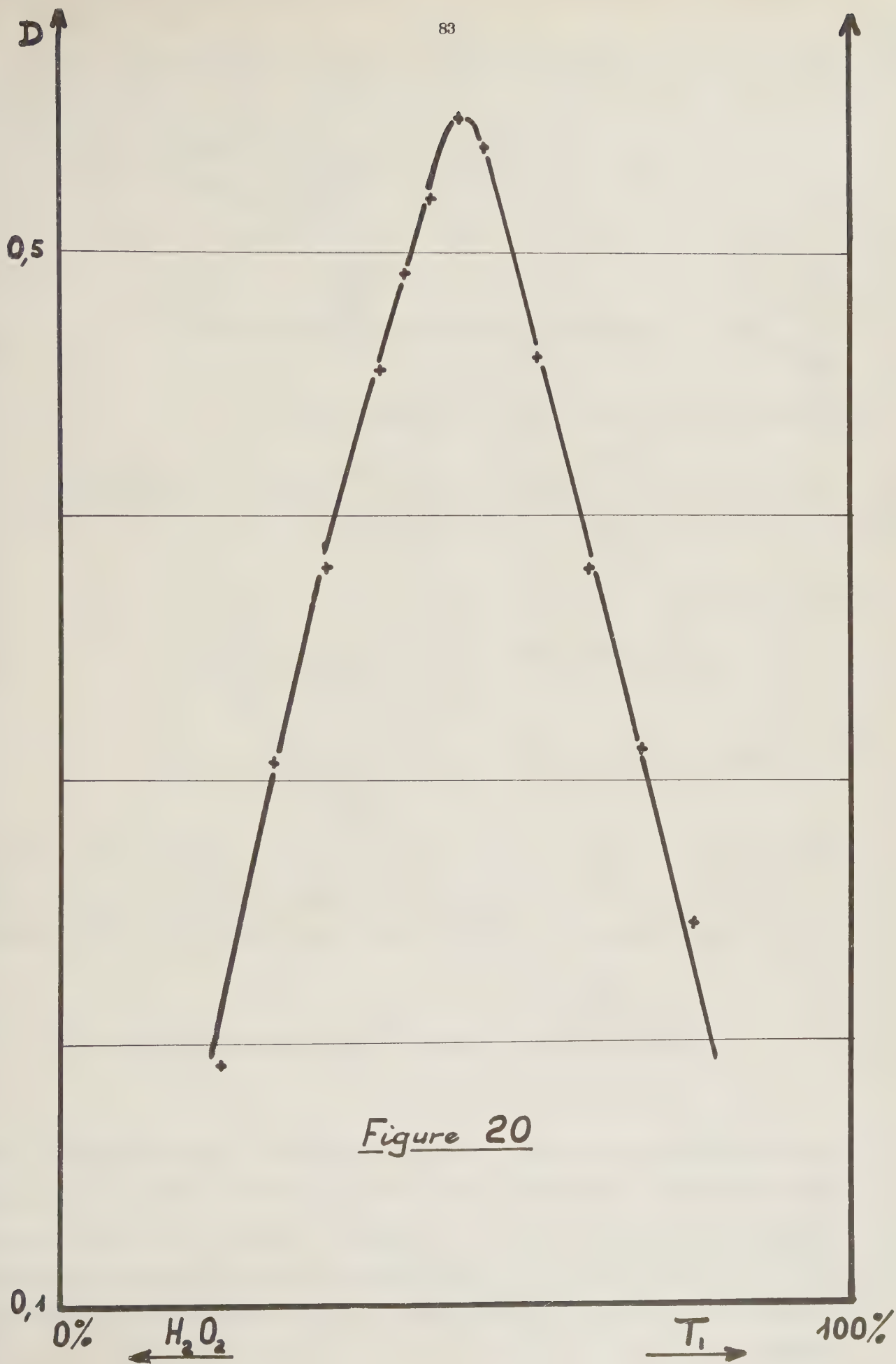
La détermination de la composition des divers complexes a été conduite de la façon suivante. On détermine tout d'abord le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Ti}$ en utilisant la méthode de JOB. Pour cela on prépare d'une part une solution de titane en milieu perchlorique contenant un grand excès d'agent complexant, d'autre part une solution d'eau oxygénée de même concentration en acide perchlorique et en agent complexant. On réalise des échantillons de composition différente en mélangeant ces deux solutions dans des proportions variables. On sait que si la concentration en titane de la première solution est égale à la concentration en eau oxygénée de la seconde, la composition pour laquelle l'absorption est maxima est égale à la composition du complexe formé. Avec les trois agents complexants utilisés, le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Ti}$ a toujours été trouvé égal à l'unité.

La figure 20 illustre ce résultat dans le cas de l'acide éthylènediaminetétraacétique.

Cette méthode n'est pas utilisable pour déterminer le rapport : mole Agent complexant / Atome de Ti, dans les divers complexes. Nous avons fait appel pour cela à la méthode de MOORE et ANDERSON (9). A une solution acide d'ions pertitaniques contenant un excès d'eau oxygénée, on ajoute des quantités croissantes d'agent complexant, en ajustant ensuite le volume de chaque solution à une valeur fixe. Si nous effectuons les mesures d'absorption à une longueur d'onde choisie de façon à ce que le coefficient d'extinction moléculaire ϵ du complexe mixte soit supérieur à celui de l'ion pertitanique ϵ_0 , nous allons observer une augmentation de l'absorption. Soit D_0 la valeur obtenue en l'absence d'agent complexant,

$$\text{On a } D_0 = \epsilon_0 \sum \text{Ti} = \epsilon_0 \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \triangleright \text{Ti} \right]$$

si l'on a un excès suffisant d'eau oxygénée.



En présence d'agent complexant, l'absorption D aura pour expression :

$$D = \epsilon_0 \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Ti} \right] + \epsilon \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Ti} \text{ A}_y \right]$$



L'expression Donnant D_0 peut être mise sous la forme :

$$D_0 = \epsilon_0 \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Ti} \right] + \epsilon_0 \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Ti} \text{ A}_y \right] = \epsilon_0 \sum [\text{Ti}]$$

d'où il résulte :

$$D - D_0 = (\epsilon - \epsilon_0) \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Ti} \text{ A}_y \right]$$

$$\text{et } Z = \log (D - D_0) = \log (\epsilon - \epsilon_0) + \log \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Ti} \text{ A}_y \right]$$

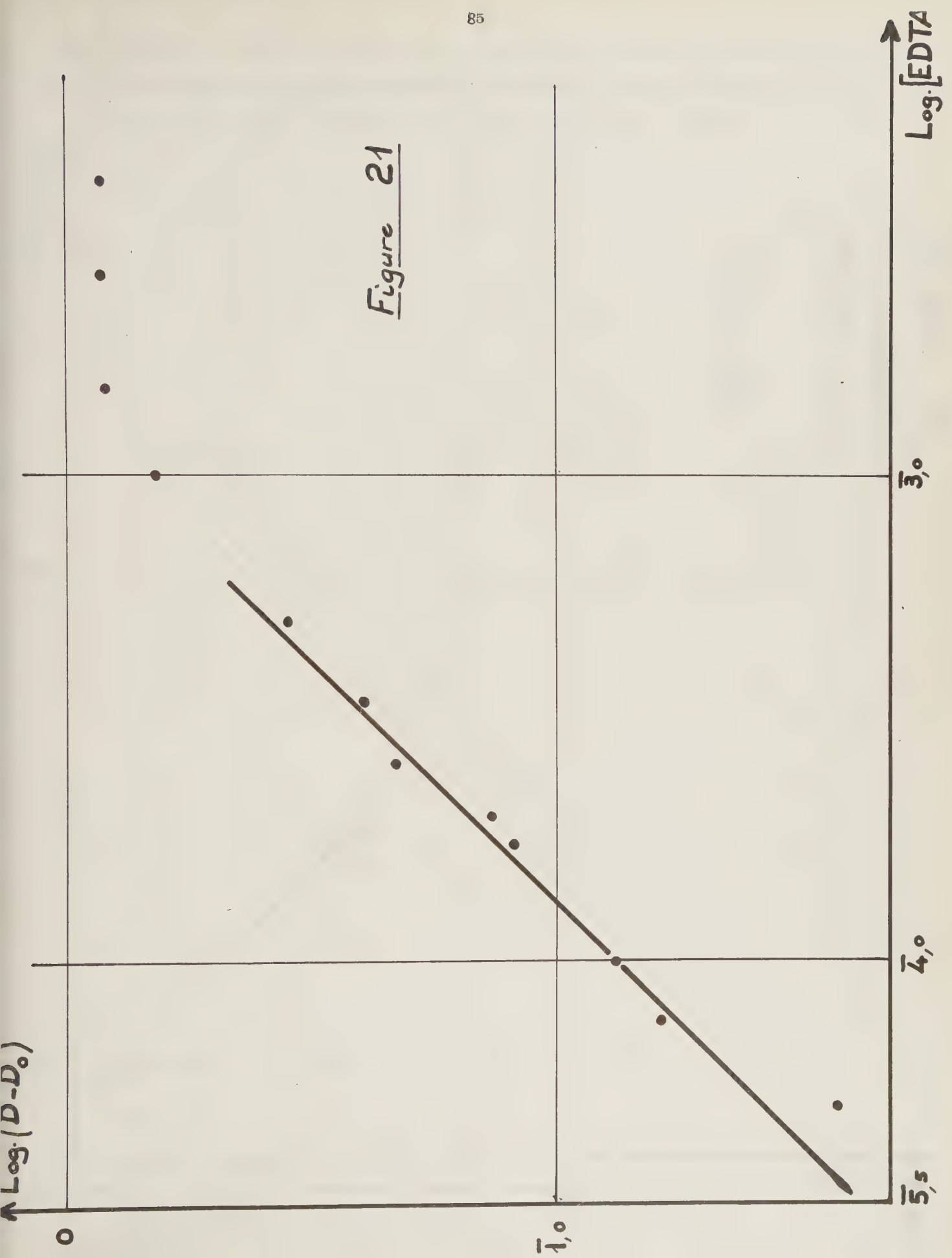
On peut porter sur un graphique la courbe $D - f \log (A H_n)$, $A H_n$ désignant l'agent complexant.

Il est facile de voir que la pente de cette courbe, pour les faibles concentrations en agent complexant, nous donnera la valeur de y . Il suffit pour cela de calculer :

$$\frac{\partial Z}{\partial [A^{-n}]} \quad \text{lorsque} \quad [A H_n] \longrightarrow 0$$

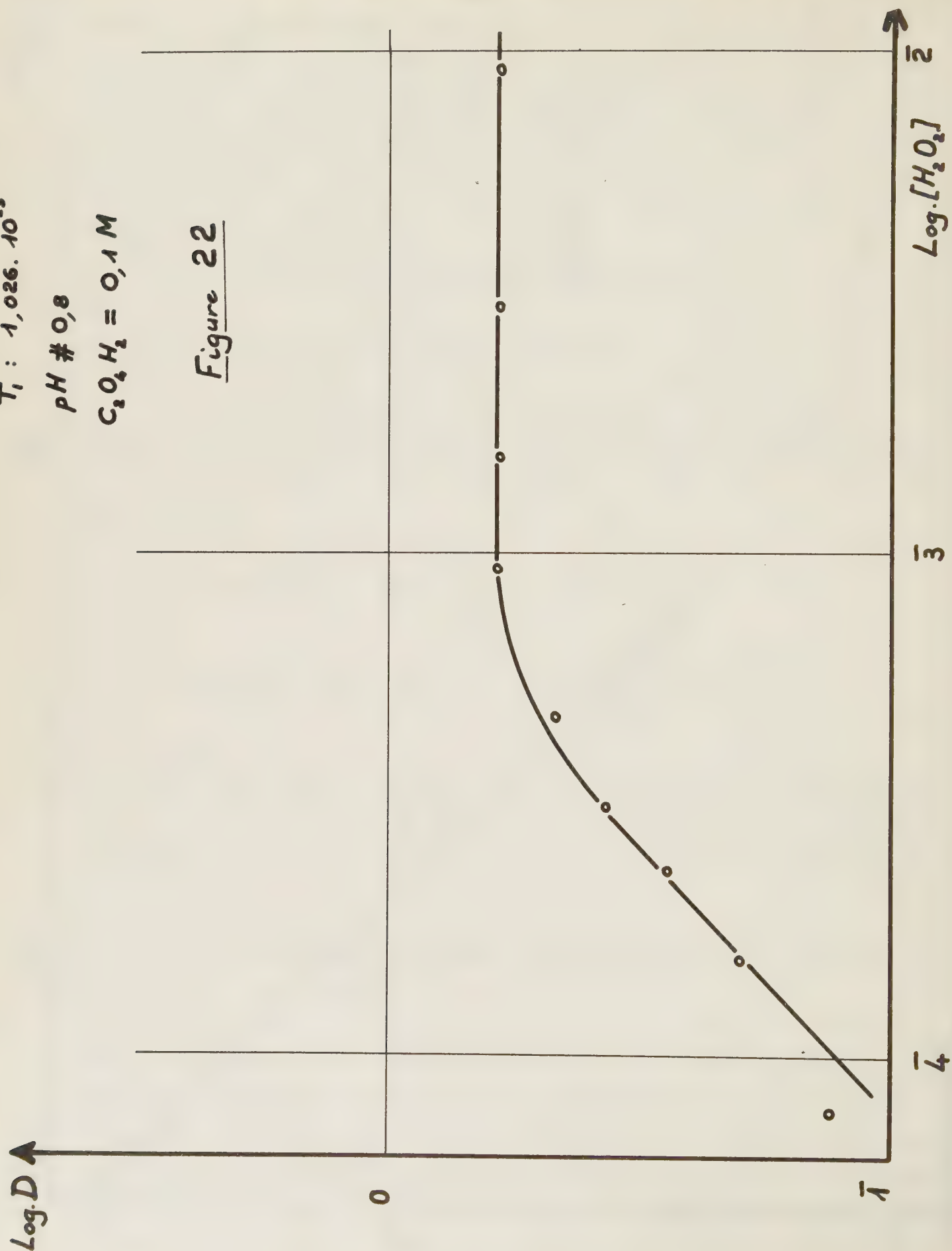
Avec les agents complexants utilisés, la valeur obtenue pour ce rapport a toujours été l'unité ainsi que le montre la figure 21, dans le cas de l'acide éthylènediaminetétraacétique.

Cette méthode permet aussi de vérifier les résultats de la méthode de JOB. On utilisera, cette fois une solution de titane dans l'agent complexant choisi et l'on ajoutera des quantités croissantes d'eau oxygénée. La figure 22 montre le résultat obtenu avec une solution d'acide oxalique.

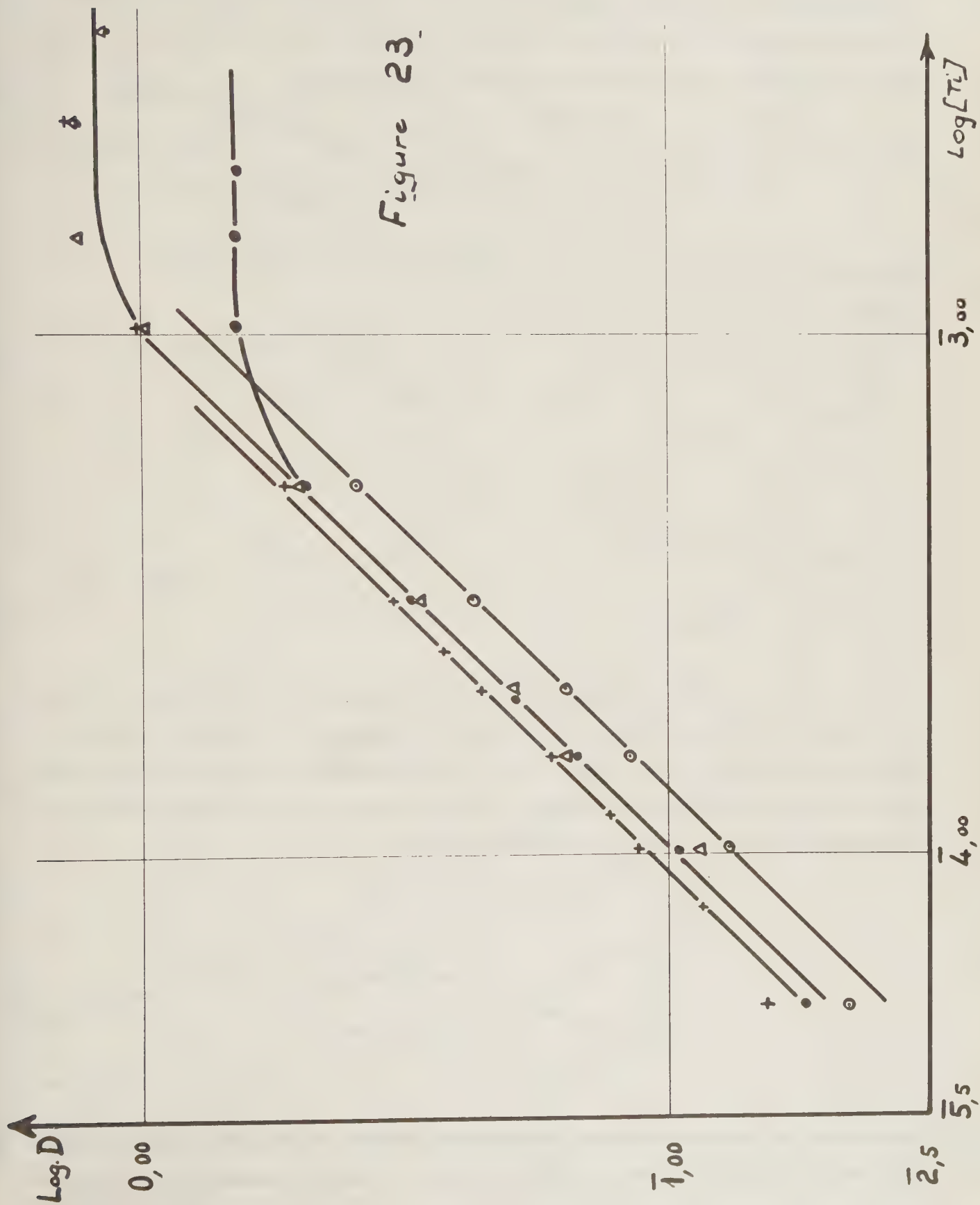


$T_1 : 1,026 \cdot 10^{-3}$
 $pH \approx 0,8$
 $C_2O_4H_2 = 0,1 M$

Figure 22

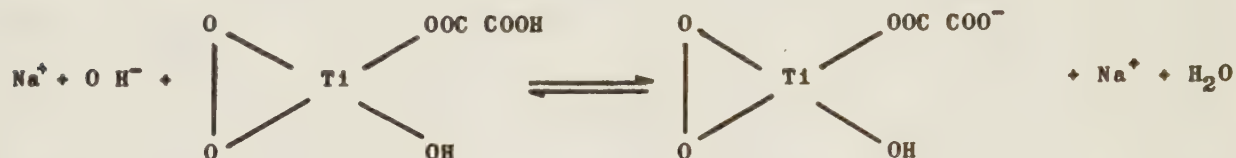


Inversement, l'addition de titane à une solution d'argent complexant et d'eau oxygénée permet de vérifier qu'il n'y a pas polymérisation puisque la pente à l'origine de la courbe reste bien égale à l'unité, comme on peut le voir dans la figure ci-dessous.

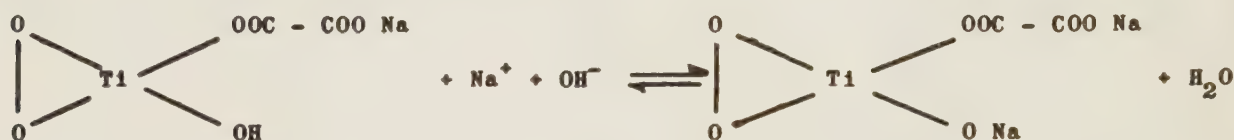


d) METHODE POTENTIOMETRIQUE.

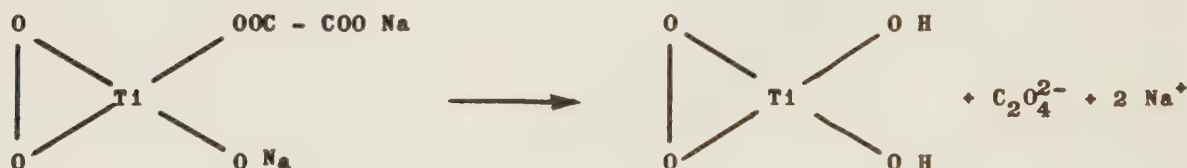
Dans la publication que nous avons déjà citée, KHARKAR et PATEL ont effectué un dosage potentiométrique du complexe Titane - Acide oxalique. Ce dosage met nettement en évidence deux points d'équivalence. Le premier, pour lequel on ne constate pas de précipitation du titane, est attribué par ces auteurs à la réaction :



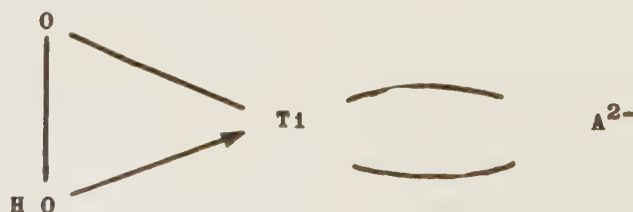
Le deuxième point d'équivalence s'accompagne d'une précipitation du titane, ce que les auteurs expliquent par la suite de réactions :



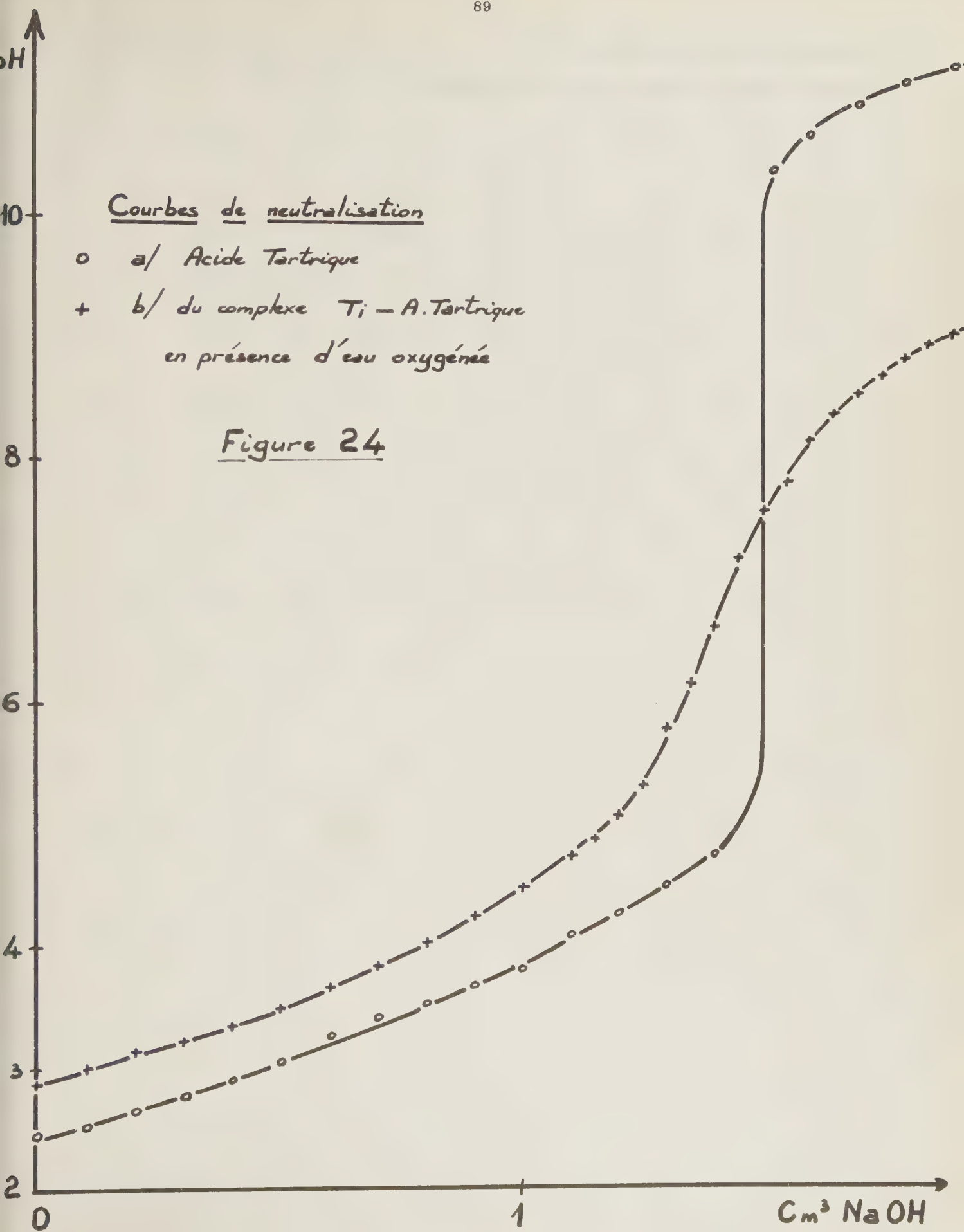
et



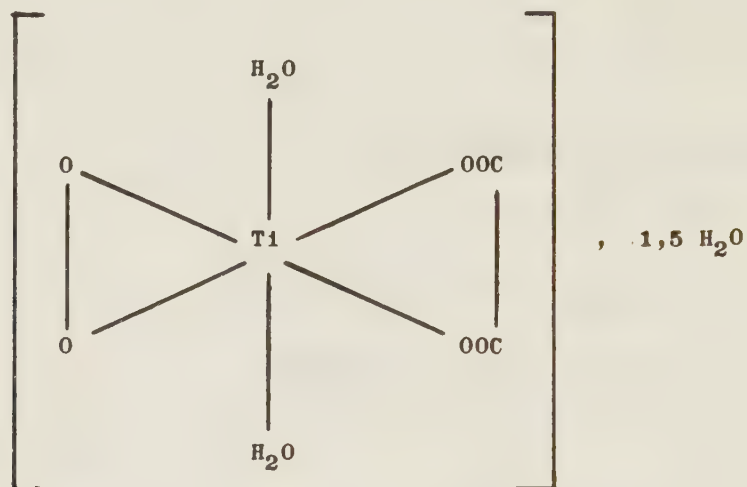
Nous avons effectivement constaté l'existence de ces deux points d'équivalence pour les solutions oxaliques ; par contre le premier ne se manifeste plus pour les solutions tartriques et l'on n'observe que le dernier accompagné de précipitation du titane. Aussi pensons nous que dans ce complexe l'acide tartrique doit se comporter comme un ion bidendate suivant le schéma de principe ci-dessous :



Ainsi donc, si ces deux complexes présentent un ensemble de propriétés communes ils se distinguent cependant nettement par leur structure en solution aqueuse. Il est d'ailleurs



probable que cette différence est d'ailleurs nettement moins importante à l'état solide puisque KHARKAR et PATEL attribuent au complexe oxalique la formule :



BIBLIOGRAPHIE

- (1) KHARKAR et PATEL. Proceedings of the Indiana Academy of Sciences (1956)
Vol XIV, 287.
- (2) LIEBHAFSKY H.A. Z. anorg. allg. Chem. (1934) 221, 25.
- (3) MOHAN et PATEL. Nature G.B. (1960) 186, 803 - 4.
- (4) JERE et PATEL. Proceedings of the Symposium on the chemistry of coordination
compounds Agra. (1959) Part II, p 117 - 127.
- (5) HERRINGTON et KINGSBURY. J. Amer. Chem. Soc. (1957) 79, 5893.
- (6) REEVES et JONASSEN. J. Amer. Chem. Soc. (1954) 76, 5354.
- (7) RICHARDSON. J. of Less. commum. Metals (1960) 2, 458.
- (8) SHAIN , ROSS DE MARS. An Chem. (8956) 28, 1768.
- (9) MOORE et ANDERSON. J. Amer. Chem. Soc. (1945) 67, p 167.
-
-



C H A P I T R E I I I

Détermination des constantes de
formation des divers complexes

A - LES METHODES DE MESURES.

On peut obtenir les complexes mixtes étudiés soit en ajoutant de l'eau oxygénée à une solution aqueuse de titane contenant un excès d'agent complexant, soit en ajoutant l'agent complexant à une solution d'acide pertitanique contenant un excès d'eau oxygénée. De ces deux procédés résulte la possibilité d'établir les constantes de formation par deux voies différentes. Nous allons essayer d'analyser les conditions dans lesquelles une telle vérification est effectivement possible.

1°/ ADDITION D'AGENT COMPLEXANT A LA SOLUTION D'ACIDE PERTITANIQUE.

Nous admettrons que la solution initiale contient un excès suffisant d'eau oxygénée pour que la concentration en ions titane non complexés par l'eau oxygénée soit négligeable. Ainsi que nous l'avons déjà indiqué, nous allons mesurer l'absorption dans un domaine de longueur d'ondes tel que le coefficient d'extinction moléculaire ϵ du complexe soit supérieur au coefficient ϵ_0 du complexe titane eau oxygénée.

D'après la forme des courbes d'absorption, ceci nous oblige pratiquement à opérer au voisinage du maximum d'absorption, soit 3700 Å en présence d'acide tartrique ou éthylènediaminetétraacétique, et 3900 Å en présence d'acide oxalique.

En l'absence d'agent complexant, l'absorption D_0 d'une solution de titane contenant un excès d'eau oxygénée est :

$$D_0 = \epsilon_0 \left[\begin{array}{c} \text{O} \diagup \\ | \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{Ti} \quad \text{OH} \\ | \quad \diagup \\ \text{OH} \end{array} \right] + \sum_{n=3}^N \epsilon_0^n \left[\begin{array}{c} \text{O} \diagup \\ | \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{O} \quad \text{Ti} \quad \text{---} \quad (\text{OH})_n \end{array} \right]$$

En effet, d'après ce que nous avons indiqué dans le premier chapitre de la deuxième partie, pour un pH quelconque, il doit y avoir coexistence entre diverses formes dont les coefficients

d'extinction moléculaire ϵ_o^n pour la longueur d'onde utilisée et le nombre n de groupements OH sont différents. Comme l'on a supposé qu'il y a un grand excès d'eau oxygénée, on peut écrire :

$$\sum T_1 = \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{H O} \end{array} \right] \rightarrow T_1 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} + \sum_{n=3}^N \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{H O} \end{array} \right] \rightarrow T_1 (\text{OH})_n$$

En présence d'agent complexant l'absorption D prend une nouvelle valeur :

$$D = \epsilon \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{H O} \end{array} \right] \rightarrow T_1 A + \epsilon_o \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{H O} \end{array} \right] \rightarrow T_1 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} + \sum_{n=3}^N \epsilon_o^n \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \right] \rightarrow T_1 - (\text{OH})_n$$

Nous ne faisons intervenir qu'un seul complexe mixte possédant un certain nombre de groupements OH que nous ne précisons pas dans l'équation, mais qui doit être fixe puisque le spectre d'absorption est indépendant du pH.

Quel que soit le mode de représentation des résultats la méthode de dépouillement repose toujours sur l'existence d'une relation simple entre la différence $D - D_o$ et la concentration du complexe mixte formé. On remarquera aisément qu'il n'en est pas ainsi lorsque il existe plusieurs espèces $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \rightarrow T_1 (\text{OH})_n$ possédant chacune leur coefficient d'absorption moléculaire propre.

Par contre si l'on est en milieu suffisamment acide pour que l'espèce $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \rightarrow T_1 (\text{OH})_2$ soit largement prédominante en l'absence d'agent complexant, on peut écrire :

$$D_o \approx \epsilon_o \sum T_1 \approx \epsilon_o \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \right] \rightarrow T_1 (\text{OH})_2$$

$$\text{et } D = \epsilon \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \right] \rightarrow T_1 A + \epsilon_o \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \right] \rightarrow T_1 (\text{OH})_2$$

$$\text{avec } \sum T_1 \approx \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \right] \rightarrow T_1 (\text{OH})_2 + \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \right] \rightarrow T_1 A$$

ce qui nous permet d'obtenir le résultat déjà indiqué que nous rappelons simplement ici :

$$D - D_0 = (\epsilon - \epsilon_0) \left[\begin{array}{c} \text{O} \diagup \\ | \quad \nearrow \\ \text{HO} \end{array} \text{Ti A} \right]$$

Cette remarque nous montre que le domaine de pH dans lequel nous pouvons appliquer ce procédé est en fait très étroit. Dans ces conditions, il subsistera une incertitude quant au nombre de groupements OH fixés à l'atome de titane dans le complexe mixte.

La détermination de la constante de formation par cette voie sera donc elle aussi assez peu précise et nous ne pourrons espérer obtenir seulement que l'ordre de grandeur du résultat.

2°/ ADDITION D'EAU OXYGENEE A UNE SOLUTION DE TITANE CONTENANT UN EXCES D'AGENT COMPLEXANT.

Nous admettrons que la solution initiale contient un excès suffisant d'ions complexants pour que le titane soit pratiquement totalement complexé

En l'absence d'agent complexant, l'absorption est pratiquement nulle pour les longueurs d'ondes utilisées. On ne sera pas gêné cette fois, par l'existence de plusieurs complexes pourvu que l'on en connaisse les constantes de formation.

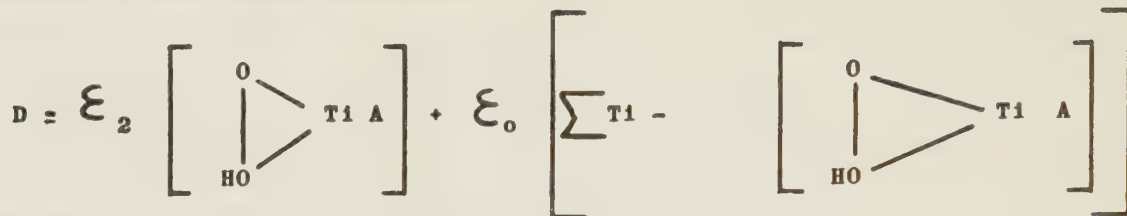
Dans le cas général, l'addition d'eau oxygénée peut conduire à la formation soit d'acide pertitanique, soit d'ions complexes mixtes, soit les deux à la fois. L'absorption de la solution sera donc :

$$D = \epsilon_1 \left[\begin{array}{c} \text{O} \diagup \\ | \quad \nearrow \\ \text{HO} \end{array} \text{Ti(OH)}_2 \right] + \epsilon_2 \left[\begin{array}{c} \text{O} \diagup \\ | \quad \nearrow \\ \text{HO} \end{array} \text{Ti A} \right] + \epsilon_0 \left[\sum \text{Ti} - \left[\begin{array}{c} \text{O} \diagup \\ | \quad \nearrow \\ \text{HO} \end{array} \text{Ti(OH)}_2 \right] - \left[\begin{array}{c} \text{O} \diagup \\ | \quad \nearrow \\ \text{HO} \end{array} \text{Ti A} \right] \right]$$

a) Si les deux complexes possédant le groupement peroxyde ont des constantes de formation voisines, les deux premiers termes de l'équation ci dessus seront du même ordre de grandeur. La courbe $D - D_0 = f([H_2O_2])$ ne représentera pas alors la formation du complexe mixte mais la formation simultanée de ces deux complexes.

b) Si l'acide pertitanique est le plus stable, ce qui sera en particulier le cas s'il n'existe pas de complexe mixte, la courbe déjà citée représentera la formation de ce complexe. Cette courbe permettra de calculer la constante de formation qui devra être identique à la valeur obtenue par détermination directe dans le premier chapitre de la deuxième partie.

c) Enfin, si l'ion complexe mixte est plus stable, l'équation ci dessus se simplifiera ; nous aurons simplement :



et nous retrouverons un problème analogue à celui que nous avons déjà traité.

Avec les agents complexants utilisés, le domaine de pH dans lequel le complexe mixte est plus stable que le complexe "titane eau oxygénée" est assez vaste. Nous pensons que les résultats obtenus par cette voie seront en général plus sûrs que ceux obtenus par la méthode précédente.

En résumé, nous dirons que la possibilité d'obtenir les constantes de formation par deux procédés distincts permet une vérification intéressante. Cependant les limites étroites imposées dans le premier cas aux variations de pH empêchent de tirer partie au maximum de cette vérification.

Pour le dépouillement des résultats nous disposons de deux méthodes, celles de GASTINGER et celle de MOORE et ANDERSON, que nous avons décrites dans un précédent chapitre. La différence essentielle consiste en la façon de porter sur le graphique la concentration en réactif ajouté à la solution. GASTINGER rapporte cette concentration à la concentration en titane ; c'est une façon commode d'opérer lorsque la formation du complexe ne nécessite pas un grand excès d'agent complexant. Dans le cas contraire la représentation de MOORE et ANDERSON qui fait intervenir le logarithme des concentrations en agent complexant est évidemment préférable.

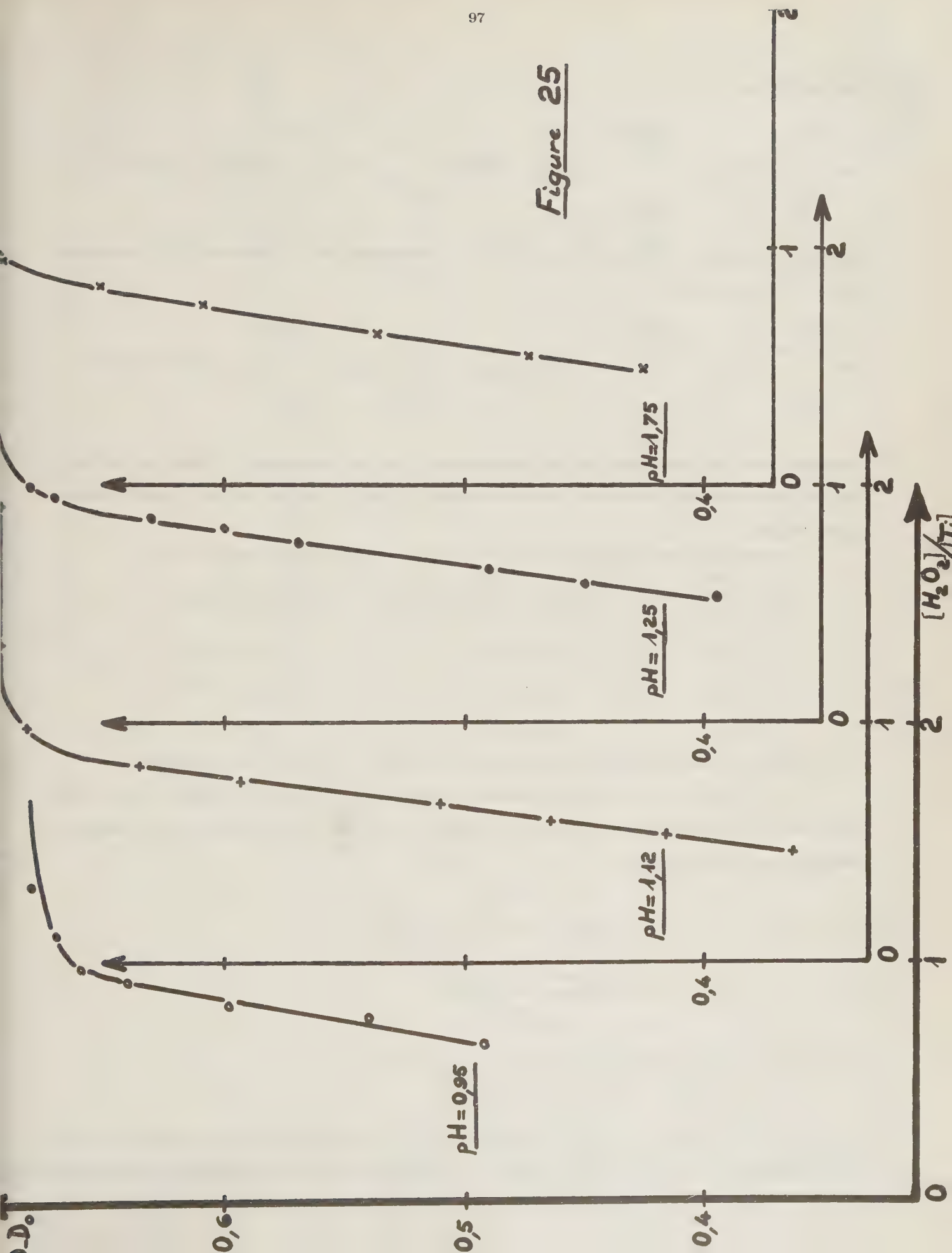
Pratiquement nous avons fait appel le plus souvent à la première méthode pour la détermination des constantes de formation.

B - LES RESULTATS.

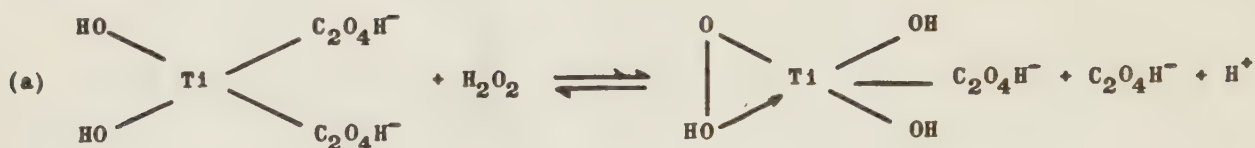
1°/ COMPLEXES MIXTES AVEC L'ACIDE OXALIQUE.

a) Addition d'eau oxygénée à une solution aqueuse du complexe "titane acide oxalique".

Sur la figure 25 sont rassemblées quelques courbes obtenues pour différentes valeurs du pH. Pour chaque courbe, nous donnons ci après la valeur moyenne obtenue pour les constantes d'équilibre correspondant aux diverses équations de formation possibles. Puisque la fixation d'un groupement - O O H s'accompagne de l'élimination d'un radical - C₂O₄H⁻, la réaction la

Figure 25

plus probable est :



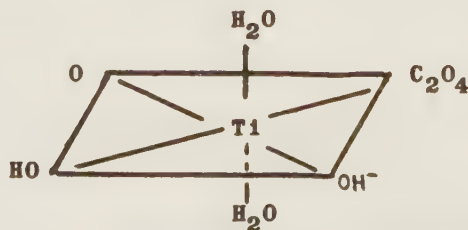
Mais on peut imaginer aussi que cette réaction s'accompagne de l'élimination d'un groupement OH et l'on aurait alors :



Le choix entre ces deux équations de formation se fera en déterminant d'après le tableau ci dessous celle des deux constantes correspondantes, K_a et K_b , qui est effectivement indépendante du pH.

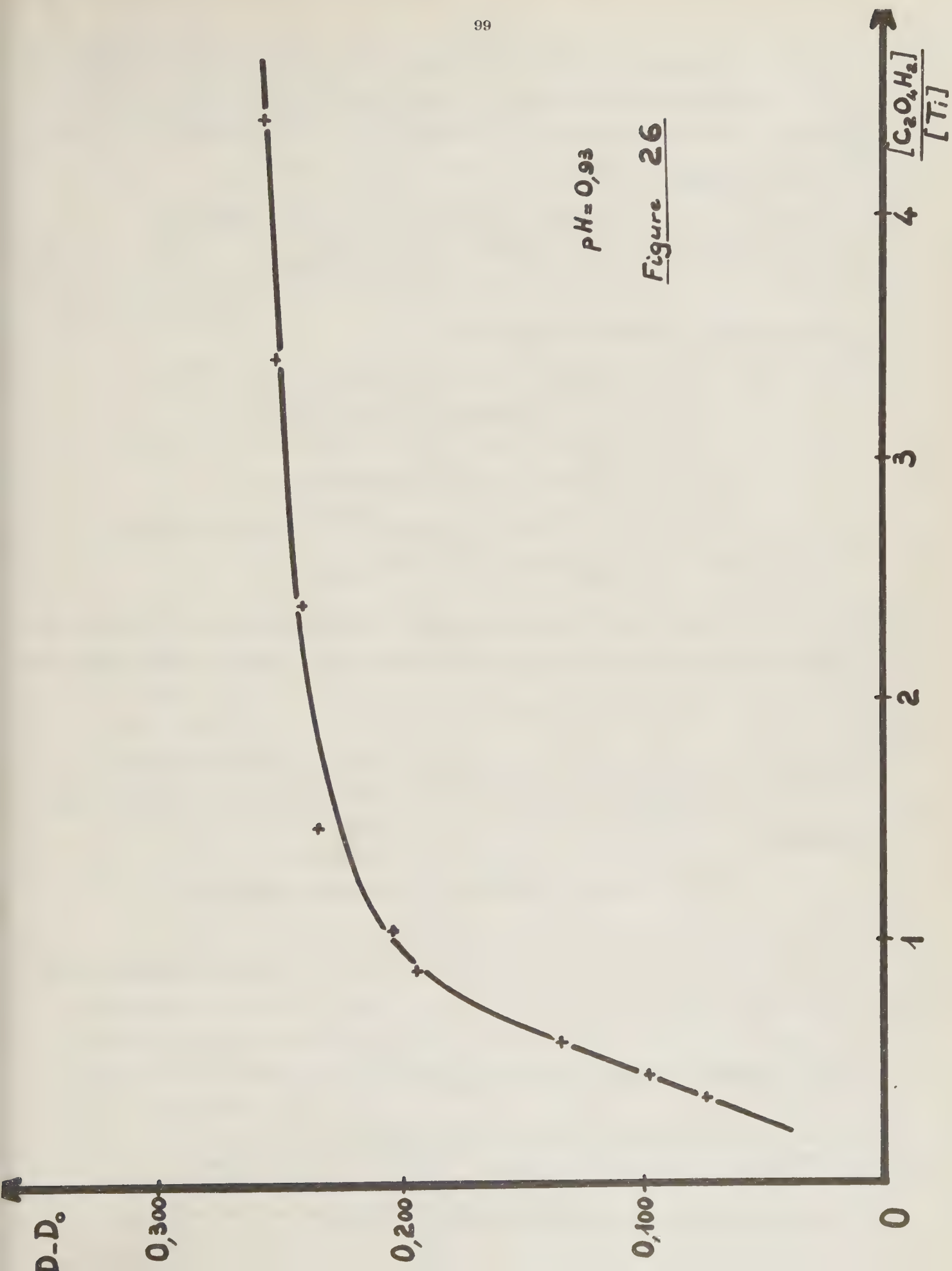
pH	K_a	K_b
0,95	$3,78 \cdot 10^{-4}$	$5,54 \cdot 10^{-5}$
1,12	$5,05 \cdot 10^{-4}$	$3,84 \cdot 10^{-5}$
1,25	$8,55 \cdot 10^{-4}$	$4,80 \cdot 10^{-5}$
1,75	$22,8 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$

On voit que c'est la deuxième réaction qui est la plus probable. C'est celle qui conduit à la formation d'un composé de formule analogue à celle proposée par KHARKAR et PATEL et que nous écrirons :



et nous prendrons pour K_b la valeur $K_b = 4,40 \cdot 10^{-5}$

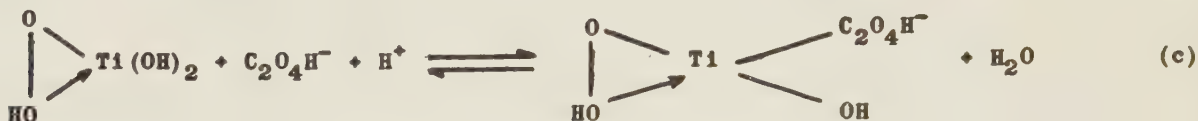
b) Addition d'agent complexant à une solution aqueuse du complexe "titane eau oxygénée".



les courbes obtenues sont analogues à celles représentées sur la figure 26.

Si l'on suppose que l'on part d'une solution dans laquelle l'espèce prédominante est :

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{Ti(OH)}_2 \\ \diagdown \\ \text{HO} \end{array}$ - nous avons vu que c'est une nécessité sur le plan expérimental - la réaction chimique la plus probable sera :



A cette équation, correspond une constante K_c

$$K_c = \frac{\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{Ti(OH)}_2 \\ \diagdown \\ \text{H O} \end{array} \right] \left[\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^- \right] \left[\text{H}^+ \right]}{\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{Ti} \\ \diagdown \\ \text{H O} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{O}_4\text{H}^- \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array} \right]}$$

Ainsi que nous l'avons déjà indiqué la détermination de cette constante est délicate par suite du faible intervalle de pH dans lequel on doit opérer. La valeur obtenue est :

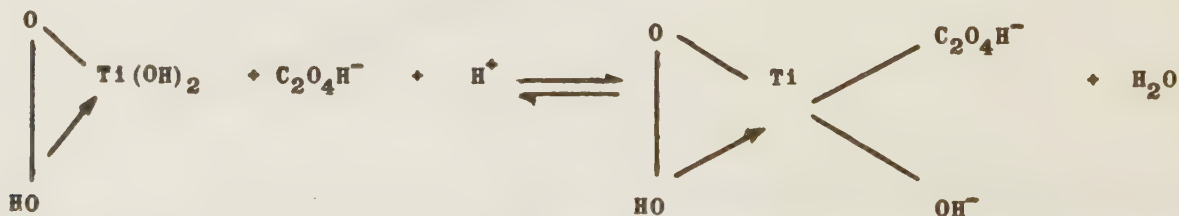
$$K_c = 1,54 \cdot 10^{-6}$$

En résumé, il est possible d'obtenir le complexe mixte par deux voies distinctes.

a) Action de l'eau oxygénée sur l'ion titane non complexé suivant l'équation ci dessous :



à laquelle correspond la constante $K = 4,30 \cdot 10^{-5}$, suivie de l'action de l'acide oxalique sur ce complexe,



équation dont la constante d'équilibre est $K_2 = 1,54 \cdot 10^{-6}$.

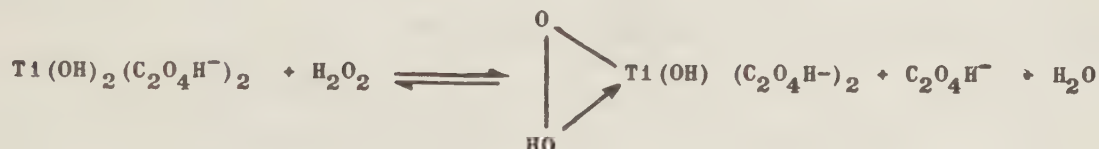
La constante d'équilibre globale déterminée par ce procédé est égale à :

$$K = k \times K_c = 1,54 \times 4,30 \cdot 10^{-11} = 6,6 \cdot 10^{-11}$$

b) Action de l'acide oxalique sur l'ion titane complexé suivant la réaction



dont la constante de formation est $K = 0,50 \cdot 10^{-6}$, suivie de l'action de l'eau oxygénée sur le complexe formé :



réaction dont on vient de déterminer la constante d'équilibre :

$$K_b = 4,40 \cdot 10^{-5}$$

La constante globale sera cette fois égale à :

$$K = 4,40 \cdot 10^{-5} \times 0,50 \cdot 10^{-6} = 2,2 \times 10^{-11}$$

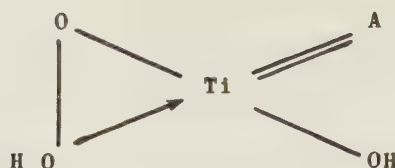
Nous pensons que cet écart n'est pas anormal étant donné les difficultés expérimentales. En particulier, on obtiendrait une dispersion moins grande des résultats avec un appareil plus fidèle et plus sensible que le spectrophotomètre "Jobin et Yvon". En conclusion nous avons pu calculer la constante de formation d'un complexe mixte dans lequel le titane semble présenter l'indice de coordination 4. Cependant d'après les résultats de KHARKAR et PATEL qui ont isolé ce complexe à l'état solide, deux molécules d'eau viennent se fixer sur l'atome central qui présente ainsi son indice de coordination habituel. Aussi pensons nous qu'il doit en être de même en solution aqueuse.

2°/ COMPLEXE MIXTE AVEC L'ACIDE TARTRIQUE.

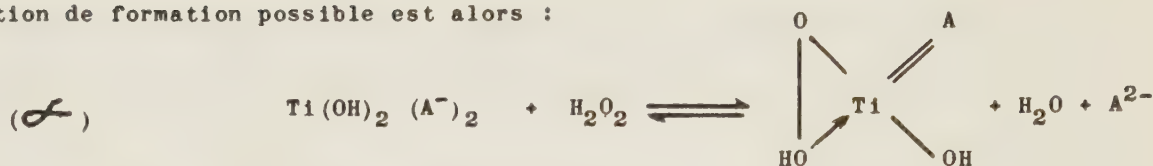
a) Addition d'eau oxygénée à une solution aqueuse du complexe titane acide tartrique.

Comme nous l'avons déjà indiqué, il existe une différence fondamentale entre ce complexe mixte et celui que nous venons d'étudier. Cette différence, mise en évidence par les courbes de neutralisation, est due au fait que l'ion tartrate se comporte comme un bidendate dans le complexe mixte.

Par ailleurs, la position du maximum de la courbe d'absorption suggère que la charge positive de l'atome central est moins importante que dans le complexe avec l'acide oxalique ce qui nous permet de suggérer la formule :



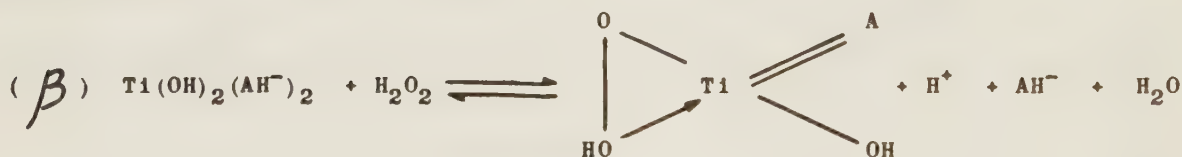
Une équation de formation possible est alors :



A laquelle correspondrait la constante d'équilibre :

$$K = \frac{[\text{Ti}(\text{OH})_2 (\text{A}^{2-})_2] [\text{H}_2\text{O}_2]}{\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{Ti} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{A} \\ // \\ \text{OH} \end{array} \right] [\text{A}^{2-}]}$$

Bien entendu on peut aussi envisager que le complexe sur lequel se fixe le radical O O H est le complexe $\text{Ti}(\text{OH})_2 (\text{AH}^-)_2$. Dans ce cas l'équation de formation correspondante sera :



la constante de formation $K' = \frac{[\text{Ti}(\text{OH})_2 (\text{AH}^-)_2] [\text{H}_2\text{O}_2]}{\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{Ti} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{A} \\ // \\ \text{O H} \end{array} \right] [\text{AH}^-] [\text{H}^+]}$ aura évidemment une va-

leur différente mais la constante globale doit être la même.

On remarquera :

1°/ Que les constantes d'équilibre des complexes tartriques du titane n'ont pu être déterminées que pour un pH inférieur ou égal à l'unité. Au delà, il est probable que des formes polycondensées interviennent. En conséquence nos mesures ne pourront être faites que dans un domaine de pH très étroit.

2°/ Sur la figure 27 on notera qu'un grand excès d'eau oxygénée est nécessaire pour produire le complexe A à partir du ou des complexes tartriques ; c'est là un exemple dans lequel la représentation de MOORE et ANDERSON est préférable.

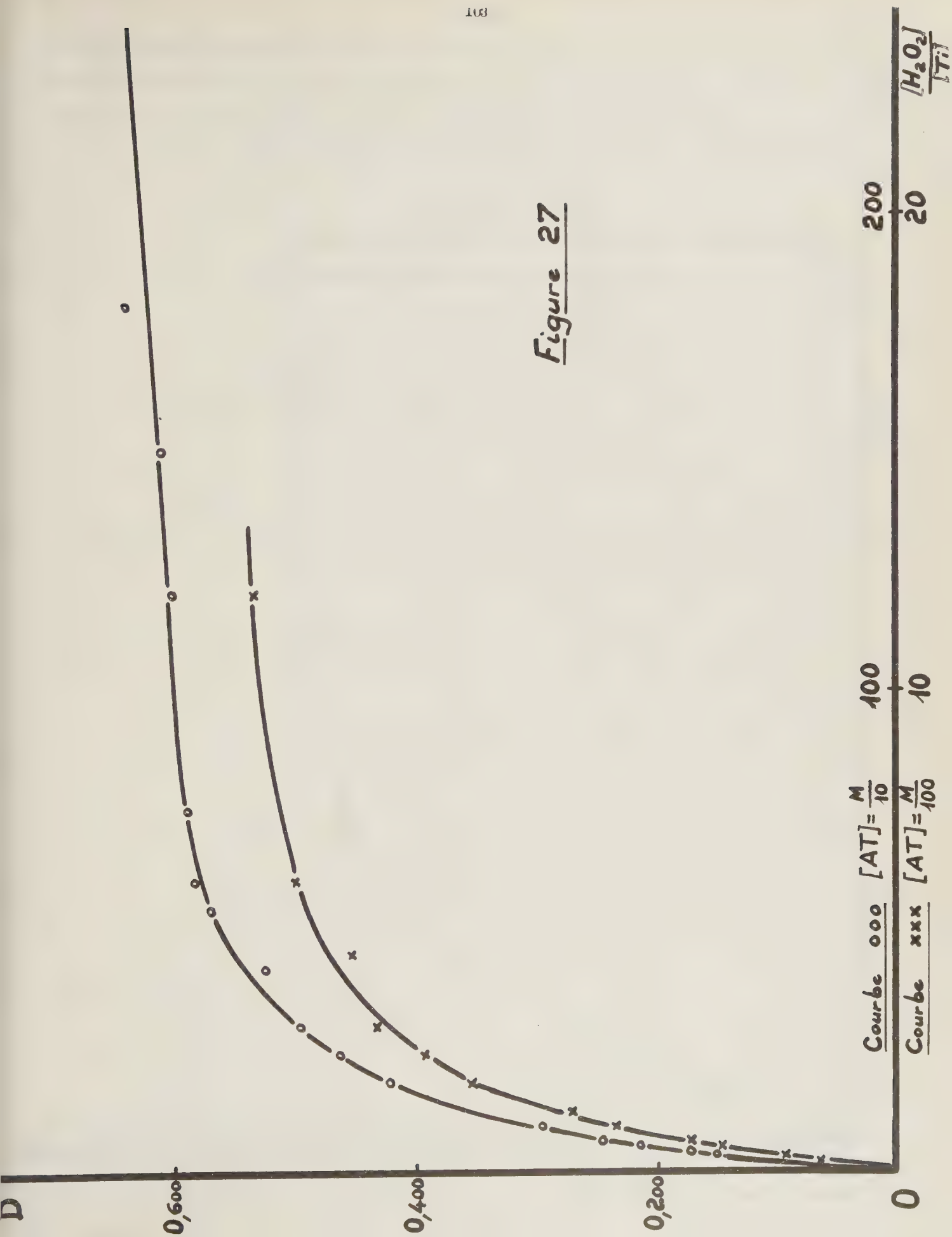


Figure 27

Cet excès est évidemment d'autant plus grand qu'il y a un excès plus grand d'acide tartrique dans la solution. Ceci nous montre que le complexe mixte se forme très difficilement à partir du ou des complexes tartriques, donc qu'il est probablement moins stable que ces derniers. En supposant que la réaction de formation est la réaction (α) on trouve :

$$K = 3,75 \cdot 10^{+2}$$

ce qui montre bien qu'il s'agit d'un complexe moins stable.

Le calcul fait en utilisant la réaction (β) conduit à :

$$K' = 4,5 \cdot 10^{-3}$$

La constante globale trouvée est dans le premier cas,

$$K = 1,46 \cdot 10^{-12} \times 3,78 \cdot 10^2 = 0,55 \cdot 10^{-9}$$

et dans le second :

$$K = 1,30 \cdot 10^{-7} \times 4,5 \cdot 10^{-3} = 0,58 \cdot 10^{-9}$$

b) Addition d'acide tartrique à une solution aqueuse d'eau oxygénée.

La réaction de formation pourra être par exemple :



A cette équation correspond une constante d'équilibre :

$$K = \frac{\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} \text{T1} \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right]}{\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} \text{T1} \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{c} \text{A} \\ \text{OH} \end{array} \right]} [\text{AH}^-]$$

La valeur obtenue ici est $0,65 \cdot 10^{-5}$.

Nous rappelons une fois encore que cette méthode suppose que seul $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} \text{T1}(\text{OH})_2$, existe en solution ce qui limite considérablement le domaine de pH dans lequel il est permis d'opérer.

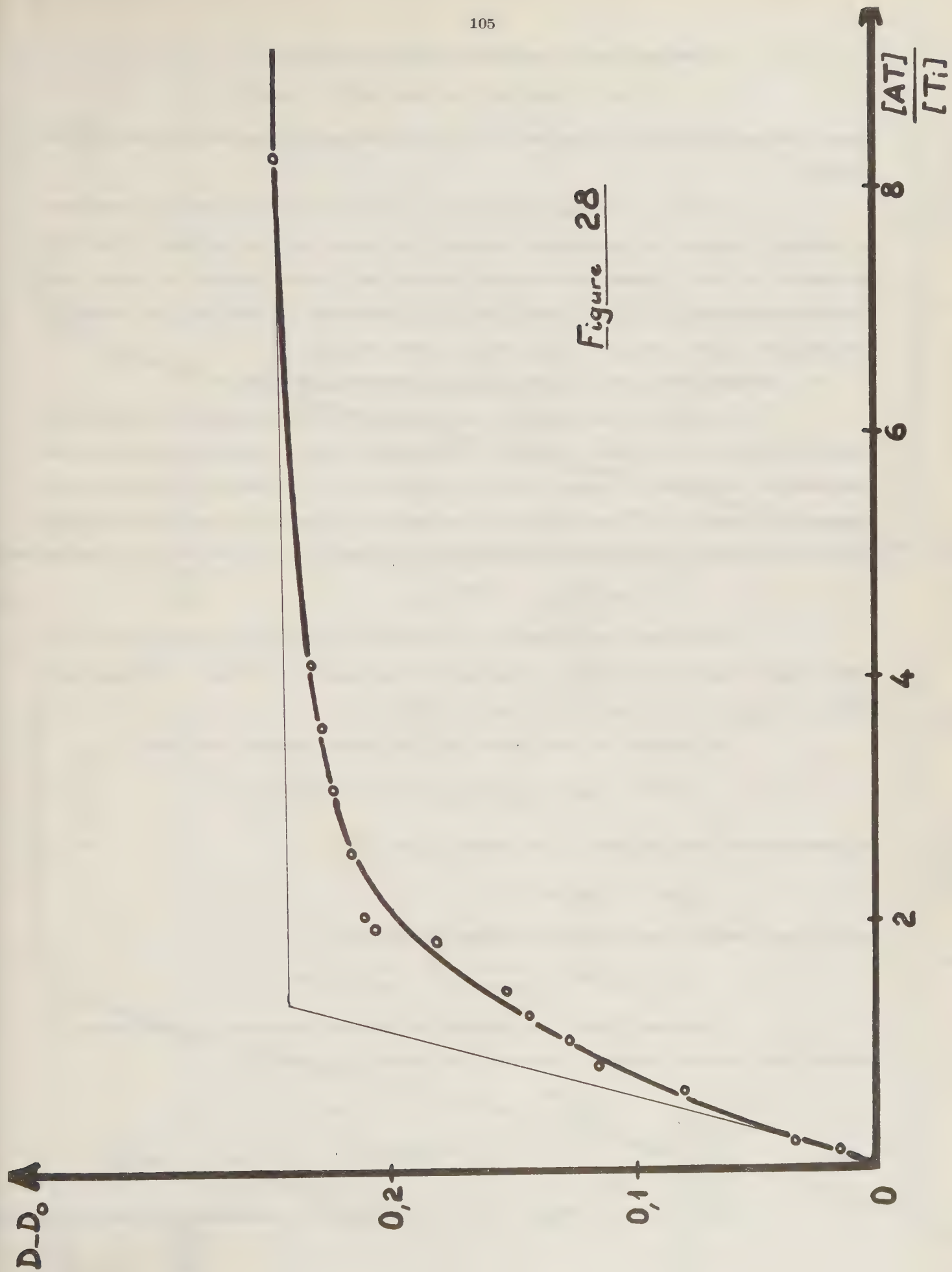


Figure 28

On obtient pour la constante globale la valeur :

$$K = 0,65 \cdot 10^{-5} \times 0,43 \cdot 10^{-4} = 0,28 \cdot 10^{-9}$$

Compte tenu des difficultés rencontrées sur le plan expérimental l'accord nous semble satisfaisant.

Au total, nous pensons avoir mis en évidence un complexe mixte correspondant à la formule indiquée. Nos conclusions s'appuient tout autant sur les résultats obtenus pour ce complexe que sur la comparaison avec ceux obtenus avec l'acide oxalique et l'acide éthylènediaminetétraacétique. Elles ne constituent qu'une présomption sérieuse mais qui ne saurait, croyons nous, être considéré comme définitivement établie.

3°/ COMPLEXE MIXTE AVEC L'ACIDE ETHYLENEDIAMINETETRAACETIQUE.

a) Addition d'eau oxygénée à une solution d'acide éthylènediaminetétraacétique. Nous avons déjà cité le travail de PECSOK et MAVERICK dans lequel ces auteurs ont étudié les complexes de l'EDTA avec le titane. Pour un pH inférieur à 2, ils admettent l'existence d'un complexe de formule $Ti Y^{4-}$ dans laquelle Y représente l'anion de l'acide EDTA totalement ionisé et proposent pour constante d'équilibre la valeur :

$$K = 3 \times 10^{-23}$$

L'addition d'eau oxygénée à une solution très acide de titane contenant un excès d'agent complexant provoque la formation d'un ion complexe mixte dont le maximum de la courbe d'absorption se situe au voisinage de 3700 Å.

La réaction la plus simple que l'on puisse imaginer est alors :



La constante de cette équation a été trouvée égale à :

$$0,23 \pm 0,05 \cdot 10^{-6}$$

ce qui nous conduit à une constante globale de formation :

$$K = 3 \cdot 10^{-23} \times 0,23 \cdot 10^{-6} = 0,70 \cdot 10^{-29}.$$

L'addition d'EDTA à une solution du complexe titane eau oxygénée suivant le méthode déjà indiquée conduit à admettre l'équation de formation :



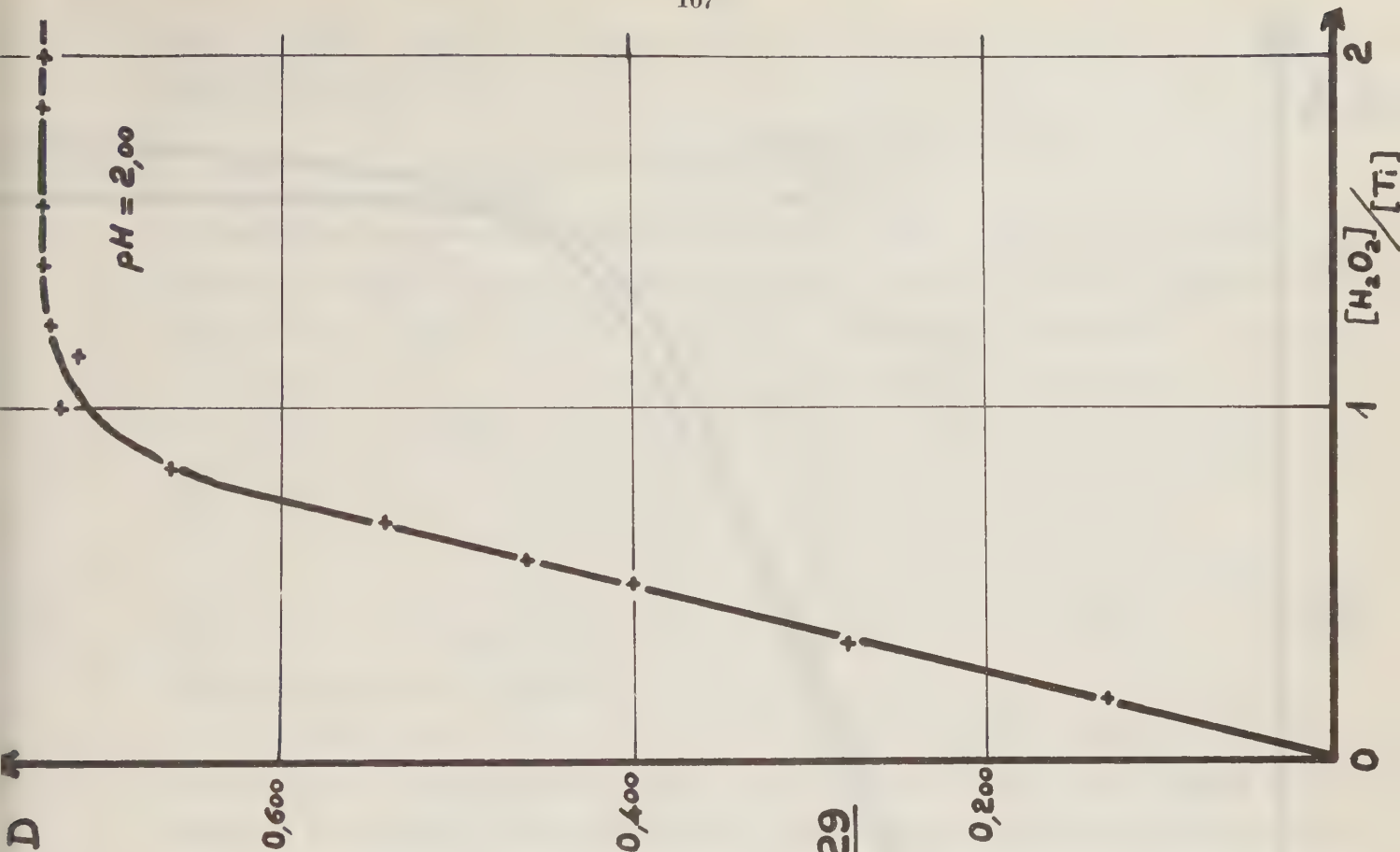
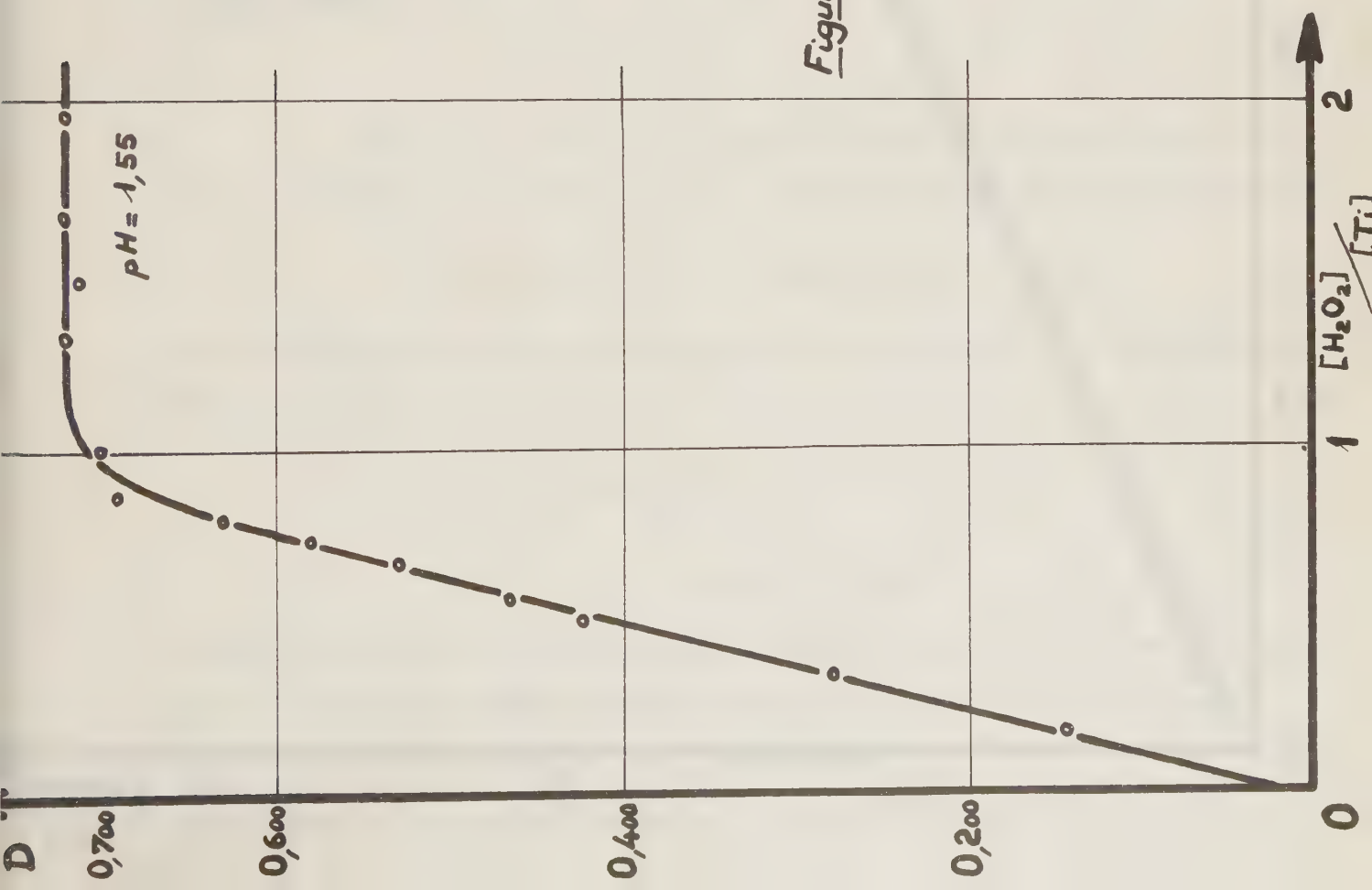
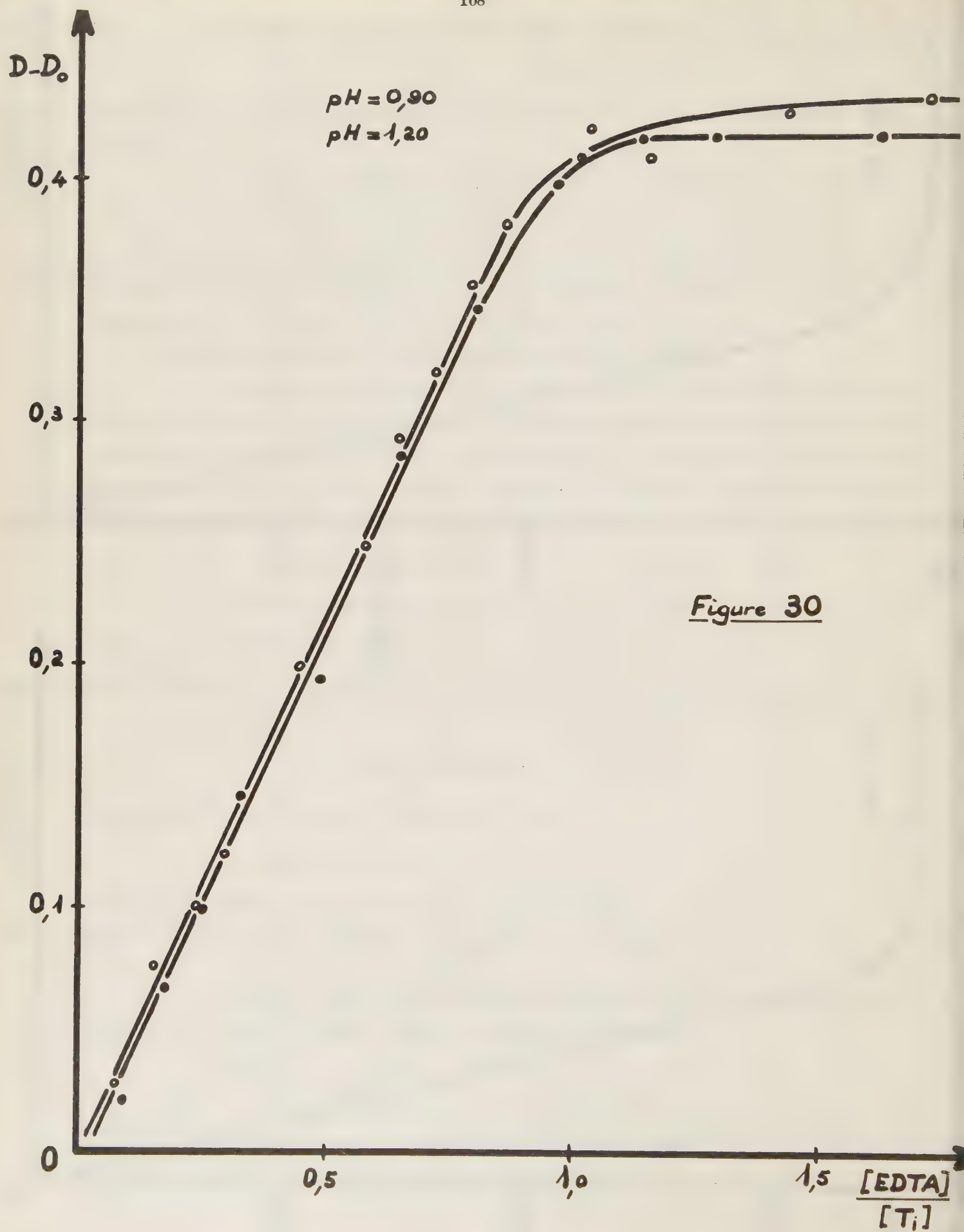


Figure 29



Figure 30

avec une constante égale à $1,5 \pm 0,05 \cdot 10^{-25}$, ce qui nous permet d'obtenir une constante de formation égale à :

$$K = 0,64 \pm 0,1 \cdot 10^{-29}$$

La concordance entre ces deux résultats est en fait assez illusoire car pour calculer la constante $K = 3 \cdot 10^{-23}$, PECSOK et MAVERICK ont admis l'existence de $Ti(OH)_2$ seulement. Ceci pourrait laisser supposer que la valeur donnée par BEUKENKAMP et HERRINGTON à la constante de l'équilibre entre ces deux formes, conduit à une prédominance trop nette de $Ti(OH)_3^+$ en milieu un peu moins acide. Nous ne pensons pas que les résultats de ces auteurs puissent être mis en cause mais plutôt que, lorsque la concentration en ions H^+ décroît, il y aurait formation de titane colloïdal au dépend de $Ti(OH)_3^+$.

Ceci ne serait pas en contradiction avec les travaux de BEUKENKAMP et HERRINGTON qui ont toujours opéré en milieu extrêmement acide, probablement pour éviter les complications que nous signalons.

D'autre part, il ne faut pas oublier que les résultats de PECSOK et MAVERICK ont été obtenus en admettant que le seul agent complexant est Y^{4-} . Or D. SAWYER et J.M. KINNIE (J. of Amer. Chem. Soc. 1960, 82, 4191) ont publié une étude par spectrographie infra-rouge de divers complexes de l'E.D.T.A. Pour le complexe avec le titane, ils proposent la formule :



Ce résultat fournit deux possibilités d'interprétation des données polarographiques de PECSOK pour un $pH < 2$; ou bien on admet une réduction polarographique du type :



qui ne fait intervenir aucun ion hydrogène extérieur au complexe, ou bien on envisage la suite de réactions :



De toute façon la preuve de l'existence d'un tel complexe suggère un autre mode de formation que celui proposé par PECSOK. On peut envisager tout aussi bien la réaction :



ce qui montre que la solution proposée par cet auteur n'est pas la seule possible.

Nous allons essayer de montrer que, dans le domaine de pH dans lequel nous avons effectué les mesures, il est possible, avec des résultats expérimentaux analogues, de proposer un autre mécanisme. Pour cela nous allons tout d'abord rappeler le double ensemble de réactions qui permettent d'obtenir le complexe mixte par deux voies distinctes avec des constantes globales de formation sensiblement égales.

1°/ ON CONSIDERE TOUT D'ABORD LA REACTION DE FORMATION PROPOSEE PAR PECSOK .

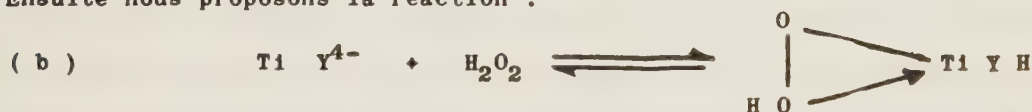


à laquelle correspond la constante d'équilibre :

$$K_a = \frac{[\text{Tl}(\text{OH})_2] [\text{H}^+]^2 [\text{Y}^{4-}]}{[\text{Tl} \text{Y}^{4-}]}$$

Rappelons que d'après PECSOK, $K_a = 3 \cdot 10^{-21}$.

Ensuite nous proposons la réaction :



ceci uniquement parce que nos résultats montrent que la constante K_b est bien indépendante du pH ,

$$K_b = \frac{[\text{Tl} \text{Y}^{4-}] [\text{H}_2\text{O}_2]}{\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} \text{Tl Y H} \right]} = 0,23 \cdot 10^{-6}$$

on obtient $K_a \times K_b = 0,7 \cdot 10^{-29}$

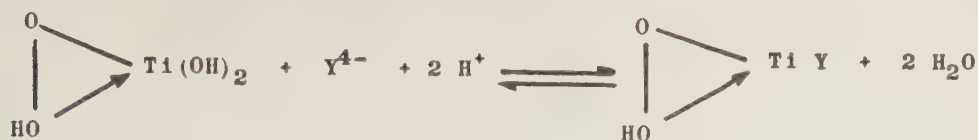
2°/ ON CONSIDERE TOUT D'ABORD L'ACTION DE L'EAU OXYGENEE SUR L'ION $\text{Tl}(\text{OH})_3$



à laquelle correspond la constante,

$$K_c = \frac{[\text{Tl}(\text{OH})_3] [\text{H}_2\text{O}_2]}{\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} \text{Tl}(\text{OH})_2 \right]} = 4,3 \cdot 10^{-5}$$

puis l'action de l'EDTA sur ce complexe. Nos résultats nous conduisent à admettre :



avec une constante ,

$$K_d = \frac{\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Ti(OH)}_2 \right] \left[\text{Y}^{4-} \right] \left[\text{H}^+ \right]^2}{\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Ti Y} \right]} = 1,50 \cdot 10^{-25}$$

ce qui nous conduit à un produit $K_c K_d = 6,4 \cdot 10^{-29}$. Ainsi l'utilisation de Y^{4-} comme agent complexant conduit bien à une même valeur de la constante globale dans les deux cas mais,

a) dans le premier cas le point de départ est Ti(OH)_2 , dans le second, c'est Ti(OH)_3 .

b) la première voie conduit à un complexe de formule $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Ti Y H}$, l'autre à $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Ti Y}$. Cette interprétation paraît donc inacceptable. Nous proposons à la place les réactions ci dessous :

1° / ACTION DE Y H_2 SUR Ti(OH)_3^+ .

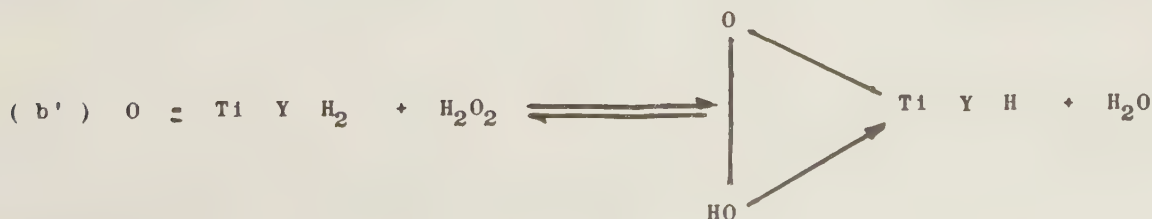


avec une constante :

$$K'_a = \frac{\left[\text{Ti(OH)}_3 \right] \left[\text{Y H}_2 \right] \left[\text{H}^+ \right]}{\left[\text{O} - \text{Ti Y H}_2 \right]}$$

(On pourrait tout aussi bien écrire $\begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagup \\ \text{HO} \end{array} \text{Ti Y H}_2$) suivie de l'action de l'eau oxygénée

sur ce complexe :

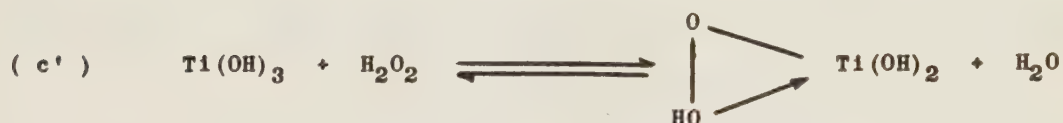


La constante de cette équation :

$$K_{b'} = \frac{\left[\begin{array}{c} \text{O} - \text{Ti} \text{ Y} \text{ H}_2 \\ \text{H}_2\text{O}_2 \end{array} \right]}{\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{c} \text{Ti} \text{ Y} \text{ H} \end{array} \right]}$$

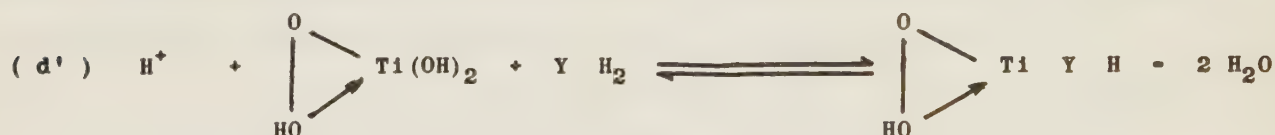
On voit que, évidemment, $K_b = K_{b'}$.

2°/ ACTION DE L'EAU OXYGENEE SUR L'ION $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$.



(la réaction c' est identique à la réaction c donc $K_{c'} = K_c$).

suivie de l'action de l'EDTA sur ce complexe :



$$\text{avec, } K_{d'} = \frac{\left[\text{H}^+ \right] \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} \text{Ti}(\text{OH})_2 \right] \left[\text{Y H}_2 \right]}{\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} \text{Ti Y H} \right]}$$

Cette fois, les contradictions flagrantes de l'autre hypothèse ont disparu. Il reste à montrer que K'_a et K'_b sont bien indépendante du pH.

Pour cela il faut tout d'abord que :

$$K_a, K_{b'} = K_c, K_{d'}$$

Or on a vu que : $K_b = K_{b'}$ et $K_c = K_{c'}$; puisque l'on avait précédemment :

$$K_a K_b = K_c K_{d'}$$

Cette condition sera réalisée si :

$$\frac{K'_a}{K_a} = \frac{K_{d'}}{K_d}$$

Or, en se reportant aux équations correspondantes, on voit que,

$$\frac{K'_a}{K_a} = \frac{[Y \ H_2]}{[Y^{4-}] [H^+]} = \frac{K_{d'}}{K_d}$$

Cette condition n'est pas suffisante ; il nous faut encore montrer que, dans le domaine de pH choisi, ce rapport est sensiblement indépendant du pH.

Or nous savons que nous sommes limités expérimentalement au domaine $0,7 < \text{pH} < 2$. Un calcul approximatif du rapport $[Y \ H_2] / [Y][H]$, effectué pour ces deux limites, conduit aux valeurs, $2 \cdot 10^{15}$ et $0,2 \cdot 10^{15}$. Il y a là un écart notable certes, mais moins gênant que les contradictions apportées par la première hypothèse. Il ne faut pas oublier, d'autre part, que nous avons, pour simplifier la présentation de cette partie, supposé que la forme : $\text{Ti}(\text{OH})_3$ existait seule dans les solutions dépourvues d'agent complexant.

Un calcul plus précis conduit à une valeur de la constante globale sensiblement indépendante du pH et égale à $0,65 \cdot 10^{-14}$.

RESUME ET CONCLUSIONS

Le but de notre travail était l'étude des ions que fournit le titane tétravalent lorsqu'il est passé en solution sous l'influence d'agents complexants convenablement choisis.

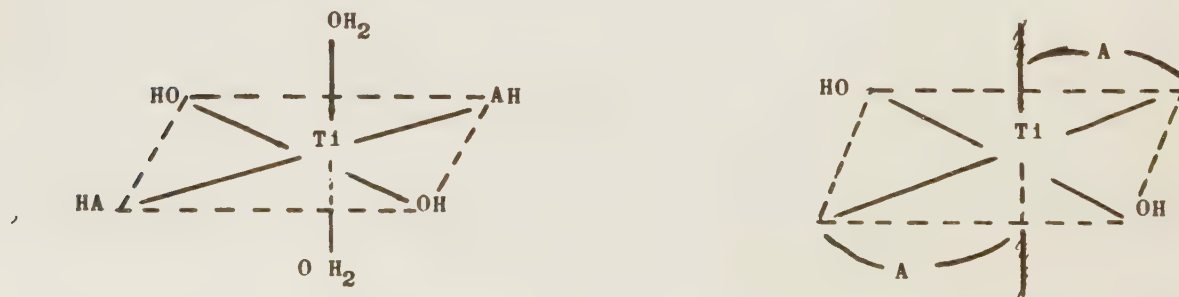
A des fins de vérification de nos moyens expérimentaux, nous avons repris les expériences de BEUKENKAMP et HERRINGTON qui, à l'aide de résines échangeuses d'ions, ont montré que le titane en solution perchlorique renferme les ions $Ti(OH)_2^{2+}$ et $Ti(OH)_3$ pour des pH compris sensiblement entre 0 et 2. La concordance de nos résultats avec ceux des auteurs que nous venons de citer nous a permis de nous appuyer avec confiance sur ces résultats.

1°/ Par polarographie nous avons étudié les complexes que donne le titane en solution perchlorique lorsqu'il se trouve en présence d'un excès d'acide oxalique ou d'acide tartrique servant d'agents complexants. Dans les deux cas, nous avons montré qu'il existe deux oxyhydriles OH liés au métal, par atome de titane complexé. Ces résultats valables jusqu'au pH 4 pour l'acide oxalique ne sont valables que jusqu'au pH 1 pour l'acide tartrique. Malheureusement, la polarographie ne nous permet pas d'obtenir le nombre de molécules d'agent complexant qui entrent dans la composition de l'unité du complexe formé. C'est pourquoi nous avons eu recours aux résines échangeuses d'ions.

La méthode des échanges ioniques a montré, sans ambiguïté, que deux molécules d'agent complexant participent à la formation d'une unité du complexe.

Pour interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux, nous avons été conduits à admettre que les ligands qui forment les complexes sont $HOOC - COO^-$ ou $^-OOC - COO^-$ pour l'acide oxalique et $HOOC - CHOH - CHOH - COO^-$ ou $^-OOC - CHOH - CHOH - COO^-$ pour l'acide tartrique.

En définitive, nous proposons des structures du type suivant :



AH⁻ désignant l'acide monoioné et A²⁻ désignant l'acide monoionisé. Nous avons pu calculer les constantes de formation des complexes ainsi obtenus.

2°/ Nous avons ensuite abordé l'étude des complexes mixtes que forme le titane avec l'eau oxygénée et divers agents complexants. Pour cela nous avons repris tout d'abord l'étude du complexe "titane - eau oxygénée".

En particulier, nous avons tenté de fournir une interprétation structurale du déplacement du spectre d'absorption du complexe "titane - eau oxygénée" en fonction du pH. Nous pensons que ce déplacement est dû aux variations de l'énergie d'interaction de l'atome central avec le doublet libre de l'atome d'oxygène du groupement - OOH, non lié à l'atome central. Cette énergie d'interaction est évidemment fonction de la charge de l'atome central; elle varie donc avec le nombre de groupements hydroxyles fixés à l'atome de titane et dépend donc bien du pH. Plus précisément, quand le pH augmente, on doit constater un déplacement de la bande d'absorption vers les courtes longueurs d'onde, ce qui est bien vérifié par l'expérience.

Cette hypothèse nous a permis par la suite de rendre compte des différents spectres d'absorption des complexes mixtes que forme le titane avec l'eau oxygénée et l'un ou l'autre des acides oxalique, tartrique, éthylènediaminetétraacétique.

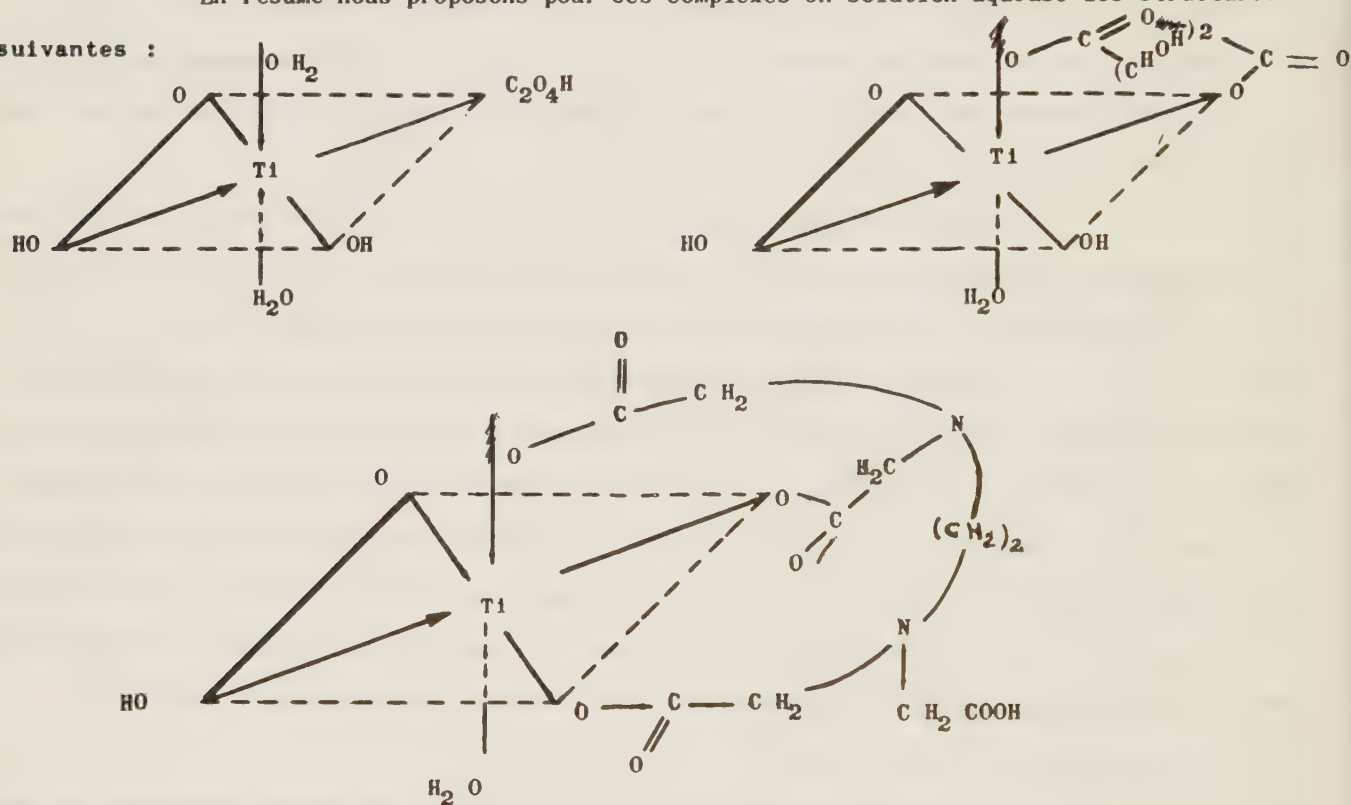
Pour déterminer la composition de ces complexes mixtes, nous avons utilisé principalement la méthode spectrophotométrique. La méthode de Job nous a permis de montrer que dans tous ces complexes le rapport molaire H_2O_2 / Ti est égal à l'unité. De même, nous avons pu constater à l'aide de la méthode de MOORE et ANDERSON que le rapport molaire agent complexant / titane est égal à 1 pour tous les complexes étudiés. La différence entre les courbes de neutralisation des complexes mixtes avec l'acide oxalique et l'acide tartrique laisse supposer que dans ces complexes l'acide oxalique joue le rôle d'un monodendate, l'acide tartrique celui d'un bidendate.

Il nous a été possible ensuite de déterminer par spectrophotométrie la constante de formation des complexes mixtes par deux voies distinctes. Tout d'abord, nous avons pu obtenir la valeur de cette constante de formation lors de l'addition d'une solution d'eau oxygénée à une solution contenant le complexe "titane - acide complexant". A l'aide des résultats de la première partie, nous avons pu aussi, avec les acides oxalique et tartrique, obtenir une valeur de la constante globale de formation de ces complexes à partir de l'ion titane non complexé et des divers agents complexants.

Ensuite nous avons déterminé les constantes de formation des trois complexes mixtes étudiés lors de l'addition d'une solution d'acide complexant à une solution aqueuse du complexe "titane - eau oxygénée". Connaissant la constante de formation de ce dernier complexe, il a donc été possible de déterminer à nouveau la constante globale de formation de chacun des complexes mixtes.

Bien que cette dernière méthode ne soit utilisable que dans un intervalle de pH très étroit, l'accord entre les valeurs obtenues par ces deux procédés a été satisfaisant. Cependant, dans le cas particulier de l'acide éthylènediaminetétraacétique, des incompatibilités avec les travaux de PECSOK se sont manifestées. Ces difficultés ont pu être levées en proposant pour le complexe "titane acide éthylènediaminetétraacétique", un mode de dissociation différent de celui proposé par PECSOK et qui paraît à la fois plus vraisemblable et plus en accord avec la structure de ce complexe à l'état solide telle qu'elle a été établie par D. SAWYER et J.M. Mc. KINNIE.

En résumé nous proposons pour ces complexes en solution aqueuse les structures suivantes :



La charge de l'atome central dans ces deux derniers complexes est inférieure à ce qu'elle est dans le premier ce qui entraîne un affaiblissement de la liaison semipolaire. Les courbes d'absorption de ces deux derniers complexes sont analogues alors que celle du premier est nettement déplacée vers les grandes longueurs d'ondes.

En conclusion, grâce à nos diverses méthodes d'exploration nous avons été en mesure de proposer des schémas structuraux plausibles pour l'ensemble des complexes que nous avons étudiés. Ainsi espérons nous avoir fait un peu progresser la physico-chimie si délicate du titane en solution. On sait que l'un des buts lointains des études analogues à celle que nous venons de faire est de pouvoir tenter, dans des conditions favorables et connues, la préparation du titane par électrolyse de ses solutions complexées aqueuses ou organiques. Le problème est particulièrement difficile mais, s'il admet une solution, celle-ci pourrait bouleverser la métallurgie du titane.

APPENDICE

I PREPARATION DES SOLUTIONS.

TITANE : Le produit de départ est la "sulfate de titane" de Prolabo. Après dissolution en milieu sulfurique concentrée, on précipite l'hydroxyde de titane par addition d'une solution ammoniacale concentrée. L'hydroxyde est ensuite lavé et purifié par décantation tout d'abord puis dialyse. L'efficacité de la dialyse est suivie par conductimétrie d'un échantillon des eaux de lavage.

Après purification l'hydroxyde est filtré sur buchner et essoré. Il est ensuite dissout dans une solution d'acide perchlorique et la solution obtenue est stokée après que sa concentration en acide perchlorique ait été amenée à 1 M environ.

L'ensemble des déterminations quantitatives ont été réalisées avec des solutions 0,5 M en ions ClO_4^- .

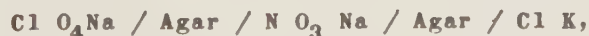
ClO_4H et ClO_4Na : L'acide perchlorique et le perchlorate de sodium sont des produits "Prolabo" qualité R.P. Le perchlorate de sodium a été recristallisé deux fois.

H_2O_2 : Les solutions d'eau oxygénées utilisées ont été préparées par dilution d'une solution d'eau oxygénée à 110 volumes Prolabo, pureté "électro" pour analyses.

AGENTS COMPLEXANTS : Les agents complexants utilisés sont eux aussi des produits Prolabo R.P. recristallisés.

II APPAREILLAGE.

1/ **POLAROGRAPHIE** : Le polarographe utilisé est un polarographe Radiometer type P23, à enregistrement graphique. Le temps de gouttes étant d'environ 3 secondes. L'utilisation de perchlorate de sodium comme électrolyte support nécessite l'emploi d'un double pont d'agar suivant le schéma :



afin d'éviter la formation de ClO_4K .

2/ **SPECTROPHOTOMETRIE** : Le spectrophotomètre à notre disposition est le spectrophotomètre "Maroc" de Jobin et Yvon, dont le monochromateur est un monochromateur à prismes du type "à déviation constante". Le compartiment des cuves est muni d'un dispositif de thermostatation permettant d'opérer à une température de $25^\circ \pm 0,1$. Les performances de cet appareil limitent la précision de nos calculs de constantes d'équilibre à 0,05 unité pour chaque mesure.

Ainsi les constantes de formation des complexes mixtes, dont la détermination

nécessite deux utilisations successives du epectrophotomètre, ne peuvent t'elles être déterminées qu'à 0.1 unité près ; lorsque aucune indication de précision n'est donnée dans le texte, il est sous entendu que la précision du résultat obéit aux règles énoncées ci-dessus.

3/ pH METRE : On a utilisé indifféremment le pH mètre Métrohm E 148 C et le pH mètre MECI type PV. Les deux appareils, ont une impédance d'entrée très élevée et permettant l'emploi d'électrodes à forte résistance. De même que pour les mesures polarographiques, l'emploi de ClO_4Na nécessite une chaine de mesure à double pont d'agar . agar.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.	15
I ^{ere} PARTIE : Etude directe de certains complexes du titane IV. en solution aqueuse.	21
Chapitre I : Comportement des solutions de titane en présence d'acide oxalique.	23
Chapitre II : Comportement des solutions de titane en présence d'acide tartrique.	51
II ^{ème} PARTIE : Etude du comportement en solution aqueuse du complexe "titane eau oxygénée" en présence de divers agents complexants.	60
Chapitre I : Le complexe titane eau oxygénée en solution aqueuse.	62
Chapitre II : Mise en évidence des complexes mixtes.	74
Chapitre III : Détermination des constantes de formation de ces divers complexes.	93
CONCLUSION.	114
APPENDICE.	117

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

DIFFUSION ET VISCOSITE DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES
CONCENTREES D'ELECTROLYTES FORTS

VU et approuvé

MONTPELLIER, le 16 Avril 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences

B. CHARLES

VU et permis d'imprimer

MONTPELLIER, le 16 Avril 1962

Le Recteur de l'Académie de MONTPELLIER

G. RICHARD

IMP. UNIVERSITE
RECTORAT
2. Faubourg St Jaumes
MONTPELLIER
